Ei II (12)

Über die Lichtabsorption, die Radiolumineszenz, den Farbstoffcharakter und die Ausbleichfähigkeit der Fulgide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Rudolf Lohse

aus **Gera** (Reuß j. L.)

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Beckmann.**

Leipzig, den 9. Juli 1909.

Der Procancellar.
Köster.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546827_0116

Inhalt.

Seite

I. Beziehungen zwischen der Lichtabsorption und der Konstitution der Fulgide und verwandter Substanzen . . . 9

a) Für das sichtbare Spektrum 9

1. Kapitel: Synthetische Fulgide 9

Versuchsanordnung 12

Grenzwerte der Absorptionsbänder . . . . . 13—16

Einfluß der Kernsubstituenten auf die Größe der Absorptionsbänder in der Mono-, Di- und Triarylreihe 17

Zunahme der Absorptionswerte bei sukzessiver Einführung von Phenylgruppen 20

2. Kapitel: Spektrogramme stereoisomerer Fulgide 21

3. Kapitel: Dimorphe Fulgide 23

4. Kapitel: Vergleich der Absorptionsspektra von korrespondierenden Diphenyl- und Diphenylenfulgiden 25

5. Kapitel: Vergleich zwischen korrespondierenden Phenyl- und Styrylfulgiden 26

6. Kapitel: Absorptionsspektra von aliphatischen Fulgiden, Anhydriden der Itakonsäurereihe und verwandten Verbindungen 27

b) Für das Ultraviolett 31

Historisches 31

Versuchsanordnung 32

1. Kapitel: Fulgide 33

2. Kapitel: Fulgensäuren 43

3. Kapitel: Anhydride und Säuren der Itakonsäurereihe . . . 47

Anhang: Die stabilen Anhydride der Fulgide 51

II. Die Radiolumineszenz der Fulgide und ihrer Derivate, insbesondere ihrer Photoanhydride 55

Allgemeines über Absorption und Emission 55

Bedeutung der chemischen Konstitution für die Radiolumineszenz 56

Versuchsanordnung 58

Messung der Lichtintensität 59

Erläuterungen zu den Tabellen 60

Radiolumineszenz der synthetischen Fulgide, ihrer Säuren und Salze . . . . . 60—64

Besprechung der Tabellen 65

Radiolumineszenz stereoisomerer Fulgide 67

Radiolumineszenz der Photoanhydride 68

Schlußfolgerungen 73

III. Färbung von Geweben mit Fulgiden 74

Historisches über Färbetheorieen 74

Bedeutung chinoider Bindungen für den Färbevorgang 76

Seite

Herstellung der Farbflotte 77
Färbeverfahren mit Fulgiden:
a) für Wolle 78
b) für Baumwolle 79
c) für Seide 80
d) für Halbwolle 80
Ausfärbungen nach dem Fulgidverfahren mit Alizarinfarbstoffen . 81
Belichtungsversuche 82
Die Phototropie der Ausfärbungen 82
Vorübergehende und dauernde Farbänderungen bei den Ausfärbungen auf Grund der Belichtungsversuche 83
Zusammenfassung 89
Ausfärbungen dimorpher Fulgide 90
Resultate und Schlußfolgerungen 90

IV. Verwendung der Fulgide zur Herstellung von farbigen Photographieen nach dem Ausbleichverfahren 91
Allgemeines über Farbenphotographie 91
Theorie des Ausbleichverfahrens 92
Bisherige Resultate auf dem Gebiete des Ausbleichverfahrens . 92
Die Fulgide als Ausbleichfarbstoffe 96
Blaue Höchster Ausbleichfarbstoffe 97
Substrate und Lösungsmittel 97
Belichtungen unter selektivem Licht 98
Resultate der Belichtungen unter den Zeißschen Gläsern . . 99
Einfluß der ultravioletten Strahlen 100
Herstellung von Aceton-Kollodiumschichten auf Glas und Papier 100
Belichtungsresultate 101
Anethol als Katalysator, Belichtungsresultate 102
Nitrobenzol als Sensibilisator 102
Bleichung bei Lichtabschluß 103
Versuche mit schon bekannten Sensibilisatoren 103
Erläuterungen zu den Sensibilisatorentabellen 105
Fixierung der Ausbleichbilder 106
Resultate und Schlußfolgerungen 107

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen, die auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Stobbe ausgeführt worden sind, gliedern sich in folgende 4 Gruppen:

I. Beziehungen zwischen der Lichtabsorption und der Konstitution der Fulgide und verwandter Substanzen:
   a) für das sichtbare Spektrum,
   b) für das Ultraviolett.

II. Radiolumineszenz der Fulgide und ihrer Derivate, insbesondere ihrer Photoanhydride.

III. Die Fulgide als Farbstoffe; ein Verfahren zur Färbung verschiedener Gewebe mit Fulgiden.

IV. Verwendung der Fulgide zur Herstellung farbiger Photographien nach dem Ausbleichverfahren.

I. Beziehungen zwischen der Lichtabsorption und der Konstitution der Fulgide und verwandter Substanzen.

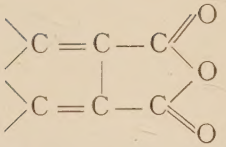
a) Für das sichtbare Spektrum.

I. Kapitel: Synthetische Fulgide.

Der Gedanke, die von Stobbe zuerst dargestellten und von ihm und seinen Schülern untersuchten Fulgide durch ihre Absorption im sichtbaren Teile des Spektrums zu charakterisieren, lag schon einem Teile der Untersuchungen von Badenhausen[1]) zugrunde. Dieser hat auch im allgemeinen die Wirkung angegeben, die die Anwesenheit verschiedener Radikale und Substituenten am Fulgidkern:

---

[1]) Badenhausen, Inaug.-Diss., Leipzig 1906, p. 11—54; Stobbe und Badenhausen, Ann. Chem. **359**, 333—371.



auf die Absorption und somit auf die Farbe ausübt.

Ich will im nachstehenden versuchen, diesen Einfluß genauer zu ermitteln und vor allem überall zahlenmäßig festzulegen. Es wird mir dies um so eher und einwandfreier möglich sein, als ich im Gegensatz zu Badenhausen, der die relativ subjektive Methode des Ablesens am Krüßschen Spektroskop[1]) wählte, ausschließlich mit dem Vogelschen Spektrographen arbeitete.

Ich habe auf diese Weise untersucht: 11 Monoarylfulgide, 9 Diarylfulgide, 12 Triarylfulgide und 1 Tetraarylfulgid, die mir sämtlich aus der Sammlung des Herrn Professor Dr. Stobbe zur Verfügung gestellt wurden.

I. Monoarylfulgide.

1. *α*-Phenyl, *δδ*-Dimethylfulgid.[2])
2. *α*-Phenylmethyl, *δδ*-Dimethylfulgid.[3])
3. *α*-Paratolyl, *δδ*-Dimethylfulgid.[4])
4. *α*-Cumyl, *δδ*-Dimethylfulgid.[5])
5. *α* o-Nitrophenyl, *δδ*-Dimethylfulgid.[6])
6. *α* m-Nitrophenyl, *δδ*-Dimethylfulgid.[7])
7. *α* p-Nitrophenyl, *δδ*-Dimethylfulgid.[8])
8. *α* o-Methoxyphenyl, *δδ*-Dimethylfulgid.[9])
9. *α* p-Methoxyphenyl, *δδ*-Dimethylfulgid.[10])
10. *α*, *α*-Dimethoxyphenyl, *δδ*-Dimethylfulgid.[11])
11. *α*-Piperonyl, *δδ*-Dimethylfulgid.[12])

---

[1]) Badenhausen, Inaug.-Diss., Leipzig 1906, p. 39ff.
[2]) Stobbe u. Lenzner, Berl. Ber. **38**, 3895 (1905).
[3]) Stobbe, Rose u. Gademann, Berl. Ber. **38**, 3679 (1905).
[4]) E. Wahl, Privat-Mitteilung u. Stobbe, Berl. Ber. **38**, 3896 (1905).
[5]) Stobbe u. Leuner, Berl. Ber. **38**, 3900 (1905).
[6]) Stobbe u. Leuner, Berl. Ber. **39**, 295 (1906).
[7]) Stobbe u. Leuner, Berl. Ber. **39**, 296 1906).
[8]) Stobbe u. Leuner, Berl. Ber. **39**, 297 1906).
[9]) Stobbe u. Lenzner, Berl. Ber. **39**, 766 (1906).
[10]) Stobbe u. Lenzner, Berl. Ber. **39**, 763 (1906).
[11]) Lenzner, private Mitteilung.
[12]) Lenzner, private Mitteilung.

II. Diarylfulgide.

12. α-Phenyl, δ-Phenylfulgid.[1])
13. α-Phenyl, δ-Phenyl, δ-Methylfulgid.[2])
14. α,α-Diphenyl, $\delta\delta$-Dimethylfulgid.[3])
15. α-(p-Methoxyphenyl), δ-Phenylfulgid.[4])
16. α-Piperonyl, δ-Phenylfulgid.[5])
17. α-Cumyl, δ-Cumylfulgid.[6])
18. α,δ-di-p-Methoxyphenylfulgid.[7])
19. Bis-(α,δ)-m-p-Dimethoxyphenylfulgid.[8])
20. α,δ-Dipiperonylfulgid.[9])

III. Triarylfulgide.

21. α-Phenyl, $\delta\delta$-Diphenylfulgid.[10]).
22. α-Paratolyl, $\delta\delta$-Diphenylfulgid.[11])
23. α-Cumyl, $\delta\delta$-Diphenylfulgid.[12])
24. α-(p-Chlorphenyl), $\delta\delta$-Diphenylfulgid.[13])
25. α-(o-Nitrophenyl), $\delta\delta$-Diphenylfulgid.[14])
26. α-(m-Nitrophenyl), $\delta\delta$-Diphenylfulgid.[15])
27. α-(p-Nitrophenyl), $\delta\delta$-Diphenylfulgid.[16])
28. α-(o-Methoxyphenyl), $\delta\delta$-Diphenylfulgid.[17])
29. α-Dimethoxyphenyl, $\delta\delta$-Diphenylfulgid.[18])
30. α-Piperonyl, $\delta\delta$-Diphenylfulgid.[19])

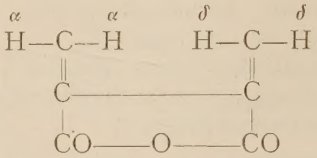
---

[1]) Stobbe u. P. Naoúm, Berl. Ber. **37**, 2240, 2465, 2665 (1904).
[2]) Rose, Inaug.-Diss., Leipzig 1903.
[3]) Stobbe u. Lenzner, Berl. Ber. **38**, 3680 (1905).
[4]) Stobbe, Kautzsch u. Badenhausen, Berl. Ber. **39**, 764 (1906).
[5]) Kautzsch, Inaug.-Diss., Leipzig 1904; Badenhausen, Inaug.-Diss., Leipzig 1905.
[6]) Härtel, Inaug.-Diss., Leipzig 1907.
[7]) L. Nettel, Inaug.-Diss., Leipzig 1903.
[8]) Leuner, Inaug.-Diss., Leipzig 1904.
[9]) R. Eckert, Inaug.-Diss., Leipzig 1904.
[10]) Stobbe, C. Kohlmann und P. Naoúm, Berl. Ber. **37**, 2657, 2668 (1904).
[11]) Stobbe, Berl. Ber. **37**, 2661 (1904).
[12]) Stobbe u. C. Kohlmann, Berl. Ber. **37**, 2662 (1904).
[13]) C. Kohlmann, Inaug.-Diss., Leipzig 1904.
[14]) Stobbe u. Küllenberg, Berl. Ber. **38**, 4084 (1905).
[15]) Stobbe u. Küllenberg, Berl. Ber. **38**, 4085 (1905).
[16]) Stobbe u. Küllenberg, Berl. Ber. **38**, 4087 (1905).
[17]) Stobbe u. Benary, Berl. Ber. **39**, 766 (1906).
[18]) Stobbe u. Nettel, Berl. Ber. **39**, 764 (1906).
[19]) C. Kohlmann, Inaug.-Diss., Leipzig 1904 und Th. Badenhausen, Inaug.-Diss., Leipzig 1906.

IV. Tetraarylfulgide.

31. $\alpha, \alpha, \delta, \delta$-tetraphenylfulgid.[1])

Alle diese Fulgide leiten sich ab von dem einfachsten, bisher noch nicht dargestellten Fulgid mit der Formel



In den später folgenden Tabellen sind unter der Rubrik: „Formel" der Einfachheit halber nur die Substituenten der 4 Wasserstoffatome: $\alpha\alpha$ und $\delta\delta$ angegeben.

Bei der photographischen Aufnahme der Absorptionsspektra wählte ich folgende Versuchsanordnung: Als Lösungsmittel erwies sich als das geeignetste, weil für alle Fulgide gleich günstige, Chloroform. Die Konzentration der Lösungen betrug in allen Fällen $^{n}/_{32}$. Als Lichtquelle benutzte ich eine Nernstlampe, deren sichtbares Spektrum noch etwas weiter ins Rot hineinreicht als das einer gewöhnlichen Auerlampe, in einem Abstand von 30 cm vom Objektivschlitz. Durch die größere Lichtstärke der Nernstlampe war ich in der Lage, die Belichtungszeit auf 3 Minuten zu reduzieren, und zwar bei einer Schichtdicke von stets 10 mm. Die genannte Expositionszeit ist zwar für sehr hellfarbige Fulgide etwas reichlich, hat aber den Vorzug, daß man dabei auch von den dunkelfarbigsten ein gutes Spektrogramm bekommt. Da es bei den nachfolgenden Untersuchungen namentlich auf vergleichende Studien ankam, war es notwendig, sämtliche Lösungen gleich lang zu belichten.

Aufgenommen wurden die Spektogramme auf den hochempfindlichen englischen Platten von Wratton & Wainwright, sogenannten Spektralplatten. Die Verwendung dieser Platten ermöglichte infolge der außerordentlich hohen Rotempfindlichkeit, bis $\mu\mu$ 740, erheblich genauere Resultate, als früher mit den Höchster Pinachrom-Platten erzielte Aufnahmen.

Die erwähnte hohe Empfindlichkeit der Platten für den langwelligen Teil des Spektrums führte zunächst zu einem Resultate, das bisher noch nicht bekannt war; es stellte sich nämlich heraus, daß die Fulgide, namentlich die der Mono-

[1]) Stobbe u. Lenzner, Berl. Ber. **38**, 3681 (1905).

und Diarylreihe, eine Absorption im äußersten Rot aufweisen; diese Beobachtung hellt auch die bis dahin befremdende Tatsache auf, daß einige Fulgide nicht nur durch die kurzwelligen, namentlich die blauen, sondern, wenn auch in weit geringerem Maße, durch die roten Strahlen chemisch verändert werden.[1]) Diese Absorption im äußersten Rot, die im günstigsten Falle bei $\mu\mu$ 630 schwach beginnt, und bis $\mu\mu$ 685, wiederum im besten Falle, total ist, läßt sich naturgemäß nicht genau auf einige Wellenlängeneinheiten angeben; aber aus den beigefügten Spektrogrammen ergibt sich ohne weiteres eine ziemlich große Differenz sowie die Möglichkeit einer genauen Ablesung auf ungefähr 5 Wellenlängeneinheiten.

In den folgenden 4 Tabellen habe ich die Grenzwellenlängen für die Absorptionsspektra der einzelnen Fulgide eingetragen. Zum Vergleich ist zuerst die Länge des reinen Chloroformspektrums angegeben. Die Werte für λ bedeuten die totale Absorption in $\mu\mu$ für den lang- und kurzwelligen Teil des Spektrums; den Beginn der Absorption gleichfalls anzugeben erübrigt sich infolge der außerordentlich scharf abgegrenzten Absorptionsspektra der Fulgide.

I. Monoarylfulgide.

Nr.	Formel				$\mu\mu$	$\mu\mu$
	Chloroform				730	385
	α	α	δ	δ		
1	C_6H_5	H	CH_3	CH_3	710	400
2	C_6H_5	CH_3	CH_3	CH_3	710	405
3	$\overset{(4)}{C}H_3$ | C_6H_4	H	CH_3	CH_3	710	405
4	C_3H_7 | C_6H_4	H	CH_3	CH_3	710	407
5	$\overset{(2)}{N}O_2$ | C_6H_4	H	CH_3	CH_3	695	408

[1]) Reddelien, Inaug.-Diss, Leipzig 1908.

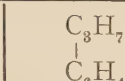
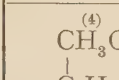
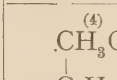
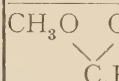
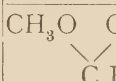
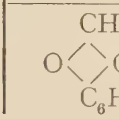
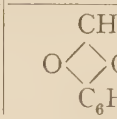
Monoarylfulgide (Fortsetzung).

Nr.	α	α	δ	δ	$\mu\mu$	$\mu\mu$
6	$\overset{(3)}{NO_2}$ | C_6H_4	H	CH_3	CH_3	695	400
7	$\overset{(4)}{NO_2}$ | C_6H_4	H	CH_3	CH_3	695	432
8	$\overset{(2)}{CH_3O}$ | C_6H_4	H	CH_3	CH_3	690	420
9	$\overset{(4)}{CH_3O}$ | C_6H_4	H	CH_3	CH_3	695	429
10	CH_3O OCH_3 \ / C_6H_4	H	CH_3	CH_3	700	437
11	CH_2 O◇O C_6H_3	H	CH_3	CH_3	700	431

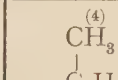
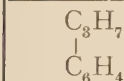
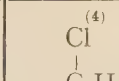
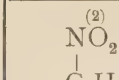
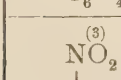
II. Diarylfulgide.

Nr.	α	α	δ	δ	$\mu\mu$	$\mu\mu$
12	C_6H_5	H	C_6H_5	H	720	433
13	C_6H_5	H	C_6H_5	CH_3	720	436
14	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3	720	452
15	$\overset{(4)}{CH_3O}$ | C_6H_4	H	C_6H_5	H	710	466
16	CH_2 O◇O C_6H_3	H	C_6H_5	H	710	475

Diarylfulgide (Fortsetzung).

Nr.	α	α	δ	δ	$\mu\mu$	$\mu\mu$
17		H		H	700	492
18		H		H	700	480
19		H		H	700	507
20		H		H	700	493

III. Triarylfulgide.

Nr.	α	α	δ	δ	$\mu\mu$	$\mu\mu$
21	C_6H_5	H	C_6H_5	C_6H_5	710	502
22		H	C_6H_5	C_6H_5	710	507
23		H	C_6H_5	C_6H_5	685	508
24		H	C_6H_5	C_6H_5	685	505
25		H	C_6H_5	C_6H_5	690	506
26		H	C_6H_5	C_6H_5	690	502

Triarylfulgide (Fortsetzung).

Nr.	α	α	δ	δ	$\mu\mu$	$\mu\mu$
27	$\overset{(4)}{NO_2}$ | C_6H_4	H	C_6H_5	C_6H_5	690	512
28	$\overset{(2)}{CH_3O}$ | C_6H_4	H	C_6H_5	C_6H_5	690	508
29	$\overset{(4)}{CH_3O}$ | C_6H_4	H	C_6H_5	C_6H_5	690	518
30	CH_3O OCH_3 \ / C_6H_3	H	C_6H_5	C_6H_5	700	523
31	CH_2 O◇O C_6H_3	H	C_6H_5	C_6H_5	685	525

IV. Tetraarylfulgide.

Nr.	α	α	δ	δ	$\mu\mu$	$\mu\mu$
32	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	700	547

Aus dieser Zusammenstellung lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen:

1. für den langwelligen Teil des Spektrums.

Zu subtilen Vergleichen der Lichtabsorption und ihrer Beziehung zur Konstitution ist diese Rotabsorption nur von geringerer Bedeutung. Sie ist auch unter den Fulgiden der einzelnen Arylreihen selbst nicht sehr verschieden. Es läßt sich nur im allgemeinen sagen, daß zunächst alle untersuchten Fulgide eine derartige Rotabsorption zeigen; die geringste, total bei $\mu\mu$ 720, die ersten Fulgide aus der Diarylreihe (12, 13 und 14 der Tabellen); die stärkste, total bei $\mu\mu$ 685, einige

Triarylfulgide und das von S. Seydel[1]) dargestellte und später noch zu untersuchende[2]) α-Styryl-$\delta\delta$-dimethylfulgid. Zwischen diesen Grenzen verläuft die Absorption im Rot etwa so, daß sie mit zunehmender Farbvertiefung zunimmt.

2. Für den kurzwelligen Teil des Spektrums.

Um so genauer war es möglich, die Absorption im kurzwelligen Teile des Spektrums zu untersuchen und somit neue Gesetzmäßigkeiten für die Beziehungen zwischen der Absorption und der Zahl und Natur der Aryle der Fulgide festzustellen, vornehmlich also den Einfluß aufzufinden, den die Einführung von Kernsubstituenten in die Phenylgruppen auf die Größe der Absorptionsbanden ausübt.

Über diese Untersuchungen gibt die folgende V. Tabelle Rechenschaft. Die Zahlen in Klammern geben die fortlaufenden Nummern der Fulgide in den Tabellen I—IV an, die offenen Zahlen die Wellenlängeneinheiten, um die die verschiedenen Körper gegen die jeweiligen Grundkörper der einzelnen Reihen (1, 12 und 21) differieren.

V. Tabelle.

Einfluß der Kernsubstituenten auf die Größe der Absorptionsbanden in der Mono-, Di- und Triarylfulgidreihe.

Name des Substituenten	Monoaryl-reihe		Diaryl-Reihe				Triarylreihe	
			1 mal eingeführt		2 mal eingeführt			
p-Methyl	(3.)	5					(22.)	5
p-Isopropyl	(4.)	7			(17.)	59	(23.)	8
o-Nitro	(5.)	8					(25.)	4
m-Nitro	(6.)	0					(26.)	0
p-Nitro	(7.)	32					(27.)	10
o-Methoxy	(8.)	20					(28.)	6
p-Methoxy	(9.)	29	(15.)	33	(18.)	47	(29.)	16
m p-Dimethoxy	(10.)	37			(19.)	74	(30.)	21
Dioxymethylen	(11.)	31	(16.)	42	(20.)	60	(31.)	23

Wir beginnen mit der Erläuterung der Werte in der Monoarylreihe, und zwar mit den Alkylgruppen. Hier ergibt

[1]) Privat-Mitteilung.
[2]) Siehe Tabelle zu Kap. 5.

sich für die Methylgruppe eine Zunahme von 5 Wellenlängeneinheiten (3.). Der Wert einer Isopropylgruppe ist naturgemäß höher; er beträgt 7 (4.). Eine besondere Stelle nimmt die Nitrogruppe ein; ihr Einfluß richtet sich nach ihrer Stellung im Benzolkern. Er ist in o-Stellung (5.) verhältnismäßig gering: 8, in m-Stellung (6.): 0; in p-Stellung (7.) erhöht er sich wieder auf 32. Ebenso ist auch der Wert einer Methoxygruppe in o-Stellung geringer als in p-Stellung; er beträgt im ersten Falle (8.) 20, im zweiten (9.) 29. Die Einführung einer zweiten Methoxygruppe, d. h. Ersatz der Phenylgruppe durch den Veratrylrest (10.), bedeutet eine Zunahme um 37 Wellenlängeneinheiten, ist also wirksamer als jede der beiden ersten Methoxygruppen, liegt aber, wohl wegen des hemmenden Einflusses der in m-Stellung befindlichen, nicht allzuweit über der in der p-Stellung.

Die Dioxymethylengruppe (11.) (Ersatz von Phenyl durch Piperonyl) mit einem plus von 31 $\mu\mu$ erreicht fast den Wert einer Nitrogruppe in p-Stellung und steht somit zwischen dieser und der p-Methoxy-Gruppe.

Ein vollkommen neues Resultat ergab sich bei der Untersuchung des Einflusses der Methylgruppen in aliphatischer Bindung. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen zeigte sich, daß auch sie eine Absorptionszunahme hervorrufen.

	Monoarylreihe	Diarylreihe
Methylgruppen	(1. u. 2.) : 5	(12. u. 13.) : 3
in aliphatischer Bindung		(13. u. 14.) : 16

Bei dem Trimethylphenylfulgid (2.) beträgt sie 5 Wellenlängeneinheiten gegenüber dem um eine CH_3-Gruppe ärmeren Dimethylphenylfulgid (1.).

In der Reihe der Diarylfulgide wiederholt sich die gleiche Erscheinung. Die Absorption des α-Phenyl-δ-phenylfulgides beginnt bei $\mu\mu$ 433, nach Einführung einer Methylgruppe in aliphatischer Bindung (13.) rückt sie bis $\mu\mu$ 436, nach Einführung einer zweiten (14.) schon bis $\mu\mu$ 452 vor. Im letzteren Falle würde also einer derartigen Methylgruppe der sehr hohe Wert 16 zukommen. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, daß 14. ein asymmetrisches Diarylfulgid ist, während wir es bei 12. und 13. mit symmetrischen Körpern zu tun haben.

Im übrigen gestalten sich die Absorptionsverhältnisse der Diarylreihe folgendermaßen: Aromatisch gebundene Methylgruppen konnte ich hier nicht untersuchen, da mir solche

Fulgide nicht zur Verfügung standen. Eine auffallend intensive Farbvertiefung verursacht die Einführung von 2 Isopropylgruppen in das symmetrische Diphenylfulgid Nr. 12, nämlich 59 $\mu\mu$ gegenüber einem Werte von 7 für einmalige Einführung dieser Gruppe in der Monoarylreihe (4.).

Des weiteren sehen wir Methylgruppen bald in den einen, bald in den anderen Benzolkern eingeführt, bald in beide. In der p-Stellung erhalten wir für eine CH_3O-Gruppe 33 (15,), für zwei (18.) 47 Wellenlängeneinheiten, sodaß also die zweite Gruppe nicht ganz die Hälfte des Wertes der zuerst eingeführten erreicht.

Die Piperonylgruppe an Stelle der Phenylgruppe verschiebt das Ende der Absorption um 42 bei einmaliger (16.), um 60 bei zweimaliger Einführung. Es wiederholt sich auch hier die Beobachtung, daß von gleichen bathochromen Gruppen die erste am wirksamsten für die Körperfarbe ist, während bei Einführung einer zweiten der Einfluß auf die Absorption erheblich abnimmt.

In der Reihe der Triarylfulgide begegnen wir dem gleichen Kernsubstituenten, wie in der Monoarylreihe. Zuvor ist noch zu erwähnen, daß die Einführung eines Atoms Cl in p-Stellung in ihrem Einfluß auf die Lichtabsorption noch unter dem einer Methylgruppe steht: sie beträgt 3 Wellenlängeneinheiten, die der Methylgruppe dagegen 5. Die Isopropylgruppe erreicht einen etwas höheren Wert, nämlich 8. In der Zahl der Nitroderivate macht sich wieder eine Verschiedenheit der Absorptionswerte je nach der Stellung der NO_2-Gruppe im Benzolkern bemerkbar. In o-Stellung erhalten wir den Wert 4, in m-Stellung ist der Einfluß = 0; in p-Stellung wird die Absorption um 10 Wellenlängeneinheiten nach Rot zu verschoben.

Auffallenderweise erreicht die o-Methoxygruppe nur 6 $\mu\mu$; für dieselbe Gruppe in p-Stellung kommen wir zu der Zahl 16. Die Veratrylgruppe an Stelle der Phenylgruppe erreicht nur den verhältnismäßig geringen Wert 21, trotz des Vorhandenseins von 2 Methoxygruppen, wohl wiederum wegen des hemmenden Einflusses der m-Methoxygruppe. Die Piperonylgruppe an Stelle von Phenyl ruft in dieser Reihe die stärkste Wirkung hervor, 23 $\mu\mu$, erreicht aber weder die in der ersten noch die in der zweiten Reihe für die gleiche Gruppe ermittelte Zahl.

Aus der Tetraarylreihe sind kernsubstituierte Tetraphenylfulgide nicht bekannt.

Vergleichen wir die einzelnen Reihen untereinander, so kommen wir zu ganz bestimmten, stöchiometrischen Be-

ziehungen für das Anwachsen der Lichtabsorption und die Anzahl der Aryle.

Berücksichtigen wir zunächst die reinen Phenylgruppen, so tritt uns namentlich zwischen den Fulgidpaaren 1 und 21, 3 und 22, 4 und 23, 5 und 25, 6 und 26 eine auffallende Übereinstimmung zutage, d. h. bei den analog kernsubstituierten Fulgiden der Mono- und Triarylreihe. Hier entspricht die Einführung von 2 Phenylgruppen durchweg fast genau einer Absorptionszunahme um 100 Wellenlängeneinheiten, sodaß einer Phenylgruppe der Wert 50 zukommt.

In der folgenden VI. Tabelle finden wir weiter die zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den rein phenylsubstituierten Fulgiden der drei Reihen. Die Zahlen in Klammern geben die Stellung der verschiedenen Körper in den Tabellen I—IV, die offenen Zahlen die Differenzen in Wellenlängeneinheiten, die Pfeilrichtungen die verglichenen Fulgidpaare an.

VI. Tabelle.

Zunahme der Absorptionswerte bei sukzessiver Einführung von Phenylgruppen.

Monoaryle	Diaryle	Triaryle	Tetraryle
1) symmetr. (1.) →	(12.) : 39 →	(21.) : 69 →	(32.) : 45
2) asymm. (1.) →	(14.) : 52 →	(21.) : 50 →	(32.) : 45

Aus dieser Tabelle ergeben sich ziemlich auffallende Übereinstimmungen für den Wert einer Phenylgruppe. Wir sehen, daß er, wenn wir in der Diarylreihe das symmetrische Diphenylfulgid (12.) berücksichtigen, 39 bezw. 69 und 45 Wellenlängeneinheiten beträgt. Der Wert 39 ergibt sich aus der tatsächlichen Differenz von 36, wenn wir die zwei Methylgruppen, mit denen bei 1. im Gegensatz zu 12. der Kern belastet ist, mit $2 \times 3 = 6$ in Abzug bringen. Daß der Wert einer derartigen Methylgruppe im Durchschnitt 3 beträgt, haben wir bereits konstatiert.[1])

Eine weit bessere Übereinstimmung ergibt sich bei Berücksichtigung des unsymmetrischen Diphenylfulgides (14.). Hier erhalten wir für eine Phenylgruppe die Werte 52, 50, 45. Die Abnahme des Wertes in der Tetraarylreihe entspricht der schon häufiger gemachten Beobachtung, daß bei zunehmender Vertiefung der Körperfarbe der Einfluß sonst gleicher batho-

[1]) Vergl. Tabelle auf S. 18.

chromer Gruppen abnimmt. Es ergibt sich hier also die Zahl 50 mit ziemlicher Übereinstimmung als Durchschnittswert für eine Phenylgruppe.

Auch die Werte für die verschiedenen Kernsubstituenten stimmen für die verschiedenen Reihen, namentlich zwischen Mono- und Diarylfulgiden, auffallend überein. Dies gilt namentlich für die Methyl-, Isopropyl- und Nitrogruppen.

Hinsichtlich der Wirkung der Methoxygruppen und der mit diesen verwandten Dioxymethylengruppe kommen wir zu ähnlichen Resultaten, wenn wir bei Vergleichung der Mono- und der Diarylfulgide die Werte für die doppelt eingeführten Gruppen halbieren. Dann erhalten wir:

	Monoaryle	Diaryle
p-Methoxy	29	$47/_2 = 23^1/_2$
m-p-Dimethoxy	37	$74/_2 = 37$
Dioxymethylen	31	$60/_2 = 30$

Bei einem Vergleich der in dieser Tabelle enthaltenen Zahlen mit den entsprechenden Werten der Triarylreihe zeigt sich eine deutliche Abnahme.

Diese steht jedoch von neuem mit der schon früher gemachten Beobachtung in Übereinstimmung, daß die Wirkung bathochromer Gruppen um so mehr abnimmt, je tiefer die Farbe des Grundkörpers der betreffenden Reihe, hier des Triphenylfulgides, ist.

2. Kapitel. Spektrophotogramme stereoisomerer Fulgide.

Bei den Untersuchungen über die Einwirkung des Lichtes auf die Fulgide ist festgestellt worden, daß sie sich hierbei zuerst in anders-, meist tieferfarbige stereoisomere Verbindungen umlagern. Es war nun von großem Interesse, auch die Absorptionsspektra einer Anzahl derartiger Fulgidpaare kennen zu lernen. Ich habe daher in dieser Richtung folgende 7 Allofulgide untersucht, die ich dann mit ihren Stereoisomeren, den korrespondierenden synthetischen Fulgiden, verglichen habe:

1a) Das Allo-α-phenyl-$\delta\delta$-dimethylfulgid,[1])
2a) „ Allo-α-methylphenyl-$\delta\delta$-dimethylfulgid,[1])

[1]) H. Kretzschmar, Inaug.-Diss., Leipzig 1907.

4a) das Allo-α-cumyl, δδ-dimethylfulgid,[1])
32) „ Allo-α-piperonyl-δ-phenyl-δ-methylfulgid,[2])
20a) „ Allo-α-piperonyl-δ-piperonylfulgid,[3])
30a) „ Allo-α-piperonyl-δδ-diphenylfulgid,[4])
31a) „ Allo-tetraphenylfulgid.[5])

Die gesamte Versuchsanordnung, wie sie im 1. Kapitel mitgeteilt worden ist, wurde beibehalten. Die Spektrophotogramme ergaben folgende Werte:

VII. Tabelle:
Stereoisomere Fulgide.

		Körperfarbe	μμ	μμ
1	Synthetisches Fulgid	weiß	710	397
1a	Alloverbindung	gelb	710	400
2	Synthetisches Fulgid	weiß	710	402
2a	Alloverbindung	gelb	710	405
4	Synthetisches Fulgid	hellgelb	710	407
4a	Alloverbindung	zitronengelb	710	412
32	Synthetisches Fulgid	gelb	700	470
32a	Alloverbindung	dunkelgelb	700	482
20	Synthetisches Fulgid	gelb	700	493
20a	Alloverbindung	orangerot	700	507
30	Synthetisches Fulgid	orange	685	525
30a	Alloverbindung	rot	685	532
31	Synthetisches Fulgid	dunkelrot	700	547
31a	Alloverbindung	granatrot	700	542

In fast allen Fällen ist also mit der Umlagerung eines synthetischen Fulgides in das Allofulgid eine Farbvertiefung verbunden; nur das Tetraphenylfulgid (31 und 31a) macht eine Ausnahme; hier zeigt das betreffende Stereoisomere eine Absorptionsabnahme um 5 Wellenlängeneinheiten. Im

[1]) R. Leuner, Inaug.-Diss., Leipzig 1904.
[2]) Gademann, Inaug.-Diss., Leipzig 1906.
[3]) R. Eckert, Inaug.-Diss., Leipzig 1904.
[4]) C. Kohlmann, Inaug-Diss., Leipzig 1904.
[5]) H. Kretzschmar, Inaug.-Diss., Leipzig 1907.

übrigen bekommen wir, z. B. für das Cumyldimethylfulgid (4 und 4a) eine Zunahme bei der Umwandlung um 5 $\mu\mu$, für das Methylphenylpiperonyl (32 und 32a) eine solche von 12, für das Dipiperonyl 14, für das Dipiperonyldiphenyl 7. Während nun aber diese ebengenannten Alloverbindungen nicht wieder in das hellerfarbige stereoisomere synthetische Fulgid zurückgeführt werden können, ist dies bei den beiden zuerst angeführten Fulgidpaaren (1 und 1a, 2 und 2a) der Fall. Das zwischen diesen beiden, sowohl in Körper- als auch in Lösungsfarbe verschiedenen Fulgidpaaren bestehende Isomerieverhältnis ist nach Stobbes Vorschlag als reziproke Isomerie zu bezeichnen, so wie wir sie sonst nur bei tautomeren Körpern beobachten. Sie ist hier dadurch gekennzeichnet, daß durch Zuführung gleicher Energiearten (Temperaturerhöhung bezw. -erniedrigung, Belichtung) eine Phase in die andere übergeführt werden kann. So erhalten wir z. B. im Licht bei beiden Fulgiden aus der gelben Verbindung ebenso die weiße, wie umgekehrt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dagegen bei den Vorgängen verschieden groß, und zwar für die zu zweit angeführte Umwandlung wesentlich kleiner als für die erste.

3. Kapitel. Dimorphe Fulgide.

Eine große Anzahl der Fulgide, sowohl der synthetischen als auch der durch Lichtumlagerung entstandenen Allofulgide, existiert in sehr verschiedenfarbigen Modifikationen. Eine umfangreiche Untersuchung hat ergeben, daß hier polymorphe Fulgide vorliegen. Und da der Polymorphismus nur auf die feste Phase beschränkt ist und also polymorphe Stoffe identische Lösungsfarbe zeigen müssen, so habe ich für einige dieser polymorphen Fulgide die Absorptionsspektra für sehr verschiedene Konzentrationen untersucht. Durch Veränderung der Schichtdicke einer $^{n}/_{160}$-Lösung, wiederum in Chloroform, mit einem der bekannten Balyschen Apparate konnte ich die Absorptionswerte für die folgenden 5 Konzentrationen ermitteln:

$^{n}/_{320}$ $^{n}/_{533}$
$^{n}/_{160}$ $^{n}/_{40}$
$^{n}/_{80}$ $^{n}/_{32}$

In diesen 6 Schichtdicken wurden dann auf einer Platte immer von jeder der beiden dimorphen Lösungen spektrophotographische Aufnahmen gemacht.

Als Versuchsobjekte wählte ich aus der Di-, Tri- und Tetraarylreihe je ein dimorphes Fulgid. Es waren dies:

1. das α,δ-Dicumylfulgid (17.),
2. das α-o-Nitrophenyl-$\delta\delta$-diphenylfulgid (25.) und
3. das Tetraphenylfulgid (31.).

Ich erhielt die folgenden Totalabsorptionswerte im kurzwelligen Teil des Spektrums:

1. Das α,δ-Dicumylfulgid.[1])

	a) gelbe Phase $\mu\mu$	b) orange Phase $\mu\mu$
$^n/_{320}$	448	448
$^n/_{160}$	456	456
$^n/_{80}$	465/6	465/6
$^n/_{53,3}$	473	473
$^n/_{40}$	482	482
$^n/_{32}$	492	492

2. Das α-o-Nitrophenyl-$\delta\delta$-diphenylfulgid.[2])

	a) gelbe Phase $\mu\mu$	b) orange Phase $\mu\mu$
$^n/_{320}$	466	466
$^n/_{160}$	482	482
$^n/_{80}$	496	496
$^n/_{53,3}$	499	499
$^n/_{40}$	501	501
$^n/_{32}$	506	506

3. Das Tetraphenylfulgid.[3])

	a) gelbe Phase $\mu\mu$	b) orange Phase $\mu\mu$
$^n/_{320}$	523	523
$^n/_{160}$	530	530
$^n/_{80}$	538	538
$^n/_{53,3}$	543	543
$^n/_{40}$	546/7	546/7
$^n/_{32}$	547	547

[1]) R. Härtel, Inaug.-Diss., Leipzig 1908.
[2]) s. S. 11, Anm. 14.
[3]) H. Kretzschmar, Inaug.-Diss., Leipzig 1907.

Wir sehen, daß für alle gewählten Konzentrationen resp. Schichtdicken gleiche Absorptionsgrenzen bestehen. Mit zunehmender Schichtdicke findet eine regelmäßige Erweiterung des Absorptionsgebietes statt.

Aus diesen Resultaten geht im Zusammenhang mit den Voraussetzungen des Dimorphismus hervor, daß wir es hier tatsächlich mit dimorphen Fulgiden zu tun haben, zumal uns die Spektrophotographie das allersicherste Mittel an die Hand gibt, um die Farbe einer Lösung und die geringsten Verschiedenheiten in der Farbe zweier Lösungen zu bestimmen.

4. Kapitel. Vergleich der Absorptionsspektra von korrespondierenden Diphenyl- und Diphenylenfulgiden.

Dem in Tabelle II Nr. 14 angeführten Diphenyldimethylfulgid entspricht ein von Emil Wahl dargestelltes *α*-Diphenylen-*δδ*-dimethylfulgid.[1]) Ebenso kennen wir neben dem Triphenylfulgid (21.) ein *α*-Phenyl-*δδ*-diphenylenfulgid[2]) und neben dem Tetraphenylfulgid (31.) ein *αα*-Diphenyl-*δδ*-diphenylenfulgid.[3]) Wir sehen also, daß hier eine Möglichkeit vorliegt, um den Ersatz zweier Phenyl- durch eine Diphenylengruppe zu studieren. Die Resultate zeigt die folgende VIII. Tabelle.

VIII. Tabelle.

Diphenyl- und Diphenylenfulgide.

Nr.	*α*	*α*	*δ*	*δ*	*μμ*	*μμ*
14	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3	720	452
33	C_6H_4 —	C_6H_4	CH_3	CH_3	720	503
21	C_6H_5	H	C_6H_5	C_6H_5	710	502
34	C_6H_5	H	C_6H_4 —	C_6H_4	690	545
31	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	700	547
35	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_4 —	C_6H_4	690	557

Es ergibt sich also, daß bei den entsprechenden Di- und Triarylfulgiden (14. u. 33), (21. und 34.) der Zuwachs für die Substitution zweier Phenylgruppen durch eine Diphenylengruppe eine Verschiebung der Absorptionsgrenze um 51, bezw.

[1]) Privatmitteilung.
[2]) Badenhausen, Inaug.-Diss., Leipzig 1906.
[3]) Hennicke, Inaug.-Diss., Leipzig 1906.

43 Wellenlängeneinheiten hervorruft. Bei der gleichen Substitution im Tetraphenylfulgid erhalten wir jedoch nur den relativ geringen Wert von 10 $\mu\mu$. Wir beobachten wiederum die Abnahme der Wirkung bathochromer Gruppen bei Einführung in einen selbst schon dunkelfarbigen Kern.

5. Kapitel. Vergleich zwischen korrespondierenden Phenyl- und Styrylfulgiden.

Dem in der I. Tabelle unter Nr. 1 angeführten α-Phenyl-$\delta\delta$-dimethylfulgid entspricht ein von S. Seydel[1]) dargestelltes α-Styryl-$\delta\delta$-dimethylfulgid. Ebenso kennen wir neben dem α-Phenyl-δ-phenylfulgid (12.) ein gleichfalls von S. Seydel[2]) dargestelltes α-Styryl-δ-phenylfulgid und schließlich neben dem α-Phenyl-$\delta\delta$-diphenyl- (21.) ein α-Styryl-$\delta\delta$-diphenylfulgid.[3]) Auch aus der Reihe der Itakonsäureanhydride kennen wir eine analoge Substitution. Neben dem Monophenylitakonsäureanhydrid[4]) kennen wir ein von S. Seydel dargestelltes Monostyrylitakonsäureanhydrid.[5])

Es war nun von Interesse, bei dem Vorhandensein einer Anzahl derartiger Fulgidpaare den zunehmenden Wert der Lichtabsorption bei Ersatz einer Phenylgruppe durch eine Styrylgruppe zu ermitteln. Ich habe daher unter Beibehaltung der für das 1. Kapitel angegebenen Versuchsanordnung die Spektrophotogramme der genannten Verbindungen aufgenommen und bin dabei zu den, in der folgenden IX. Tabelle mitgeteilten Werten gekommen.

IX. Tabelle.

Styrylfulgide.

Nr.	α	α	δ	δ	$\mu\mu$	$\mu\mu$
36	Monophenylitakonsäureanhydrid				730	386
37	Monostyrylitakonsäureanhydrid				695	397
1	C_6H_5	H	CH_3	CH_3	710	400

[1]) Privatmitteilung.
[2]) Desgleichen.
[3]) Benary, Inaug.-Diss., Leipzig 1906.
[4]) Ann. Chem. **305**, 21 (1899).
[5]) Privatmitteilung.

Korrespondierende Phenyl- und Styrylfulgide (Fortsetzung).

Nr.	α	α	δ	δ	$\mu\mu$	$\mu\mu$
38	C_6H_5 | CH || CH	H	CH_3	CH_3	685	445
12	C_6H_5	H	C_6H_5	H	720	433
39	C_6H_5 | CH || CH	H	C_6H_5	H	700	492
21	C_6H_5	H	C_6H_5	C_6H_5	710	502
40	C_6H_5 | CH || CH	H	C_6H_5	C_6H_5	690	532

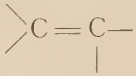
Der Ersatz je einer Phenylgruppe durch eine Styrylgruppe ist verbunden mit einem annähernd gleichen Zuwachs, der erhellt aus den Beziehungen von 1, 12 und 21 zu 38, 39 und 40. Es ergeben sich nämlich bei diesen 3 Körperpaaren Unterschiede von 45, 41 und 33 Wellenlängeneinheiten, sodaß einer Styrylgruppe augenscheinlich ein Mittelwert von 40 $\mu\mu$ zukommt. In dem Monostyrylitakonsäureanhydrid erreicht die Styrylgruppe nur einen Wert von 10 Wellenlängeneinheiten; doch ist hier zu bedenken, daß wir es nicht mit einem Fulgid, sondern eben mit einem Abkömmling des Itakonsäureanhydrides zu tun haben.

6. Kapitel.
Absorptionsspektra von aliphatischen Fulgiden, Anhydriden der Itakonsäurereihe und verwandten Verbindungen.

Nachdem wir nun den bathochromen Einfluß gezeigt haben, den die verschiedene Zahl der Aryle, der Ersatz von 2 Phenylgruppen durch eine Diphenylengruppe, die Vermehrung der Doppelbindungen bei Übergang einer Phenyl- in eine Styrylgruppe ausübt, war zunächst noch zu untersuchen, welche

Absorptionserscheinungen rein aliphatische Fulgide zeigen würden. Die spektrophotographische Aufnahme ergab, daß auch sie, wenn auch nur sehr gering, im äußersten Blau absorbieren: das Tetramethylfulgid[1]) von $\mu\mu$ 387, das Isopropyldimethylfulgid[2]) von $\mu\mu$ 388 abwärts.

Nunmehr ergab sich die Frage, ob auch bei einer Verminderung der streptostatischen Doppelbindungen am Anhydridringe der Fulgide



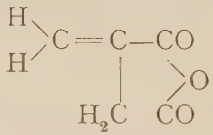
noch eine Lichtabsorption auftreten würde. Als Körper, die, im übrigen den Fulgiden strukturell außerordentlich ähnlich, nur eine derartige Doppelbindung am Anhydridringe aufweisen, kamen die Anhydride der Itakonsäurereihe in Betracht, und zwar:

1. das Itakonsäureanhydrid[3])
2. „ Terakonsäureanhydrid[4])
3. „ Monophenylitakonsäureanhydrid[5])
4. „ Methylphenylitakonsäureanhydrid[6])
5. „ Isomethylphenylitakonsäureanhydrid[7])
6. „ Diphenylitakonsäureanhydrid[8])

Nach der früheren Versuchsanordnung untersuchte ich auch diese Körper auf spektrophotographischem Wege:

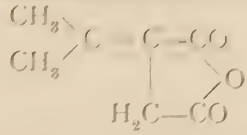
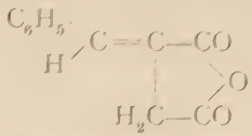
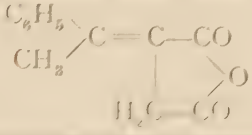
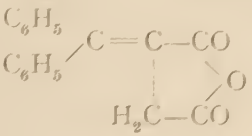
X. Tabelle:

Die Derivate der Itakonsäurereihe.

Nr.	Formel	$\mu\mu$	$\mu\mu$
1		730	386

[1]) Berl. Ber. **38**, 3679 (1905).
[2]) Berl. Ber. **38**, 3684 (1905).
[3]) Berl. Ber. **13**, 1541 (1880).
[4]) Ann. Chem. **308**, 99 (1899).
[5]) Ann. Chem. **305**, 21 (1899).
[6]) Ann. Chem. **308**, 121 (1899).
[7]) Ann. Chem. **308**, 137 (1899).
[8]) Ann. Chem. **308**, 99 (1899).

Derivate der Itakonsäurereihe (Fortsetzung).

Nr.	Formel	$\mu\mu$	$\mu\mu$
2		730	387
3		730	386
4		730	387
5	do. Iso-	730	387
6		730	389

Man sieht also, daß alle Körper der vorstehenden Tabelle eine, wenn auch sehr geringe, Absorption im sichtbaren Spektrum zeigen. Und dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit der Bedeutung, die Stobbe[1]) schon früher den stereotaktischen Äthylendoppelbindungen zuschreibt. Schon eine derartige Bindung ist imstande, eine Absorption herbeizuführen. Sie nimmt bei den Körpern der X. Tabelle, ganz der Regel entsprechend, mit der Einführung von weiteren bathochromen Phenyl- oder Methylgruppen zu. Die Zunahme ist natürlich bei dieser im äußersten kurzwelligen Gebiet des sichtbaren Spektrums bestehenden Lichtabsorption eine sehr geringe. Sie beträgt vom Itakonsäureanhydrid mit einem

[1]) Ann. Chem. **349**, 333/71.

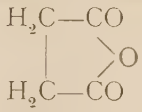
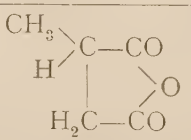
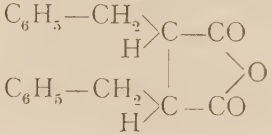
Grenzwert bei $\mu\mu$ 386 bis zum Diphenylitakonsäureanhydrid mit $\mu\mu$ 389 nur 3 Wellenlängeneinheiten. Es ist zu bedenken, daß alle diese Körper bei augenfälliger Betrachtung in festem wie gelöstem Zustande farblos erscheinen.

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß schon bei Gegenwart einer streptostatischen Doppelbindung eine Lichtabsorption eintritt, war es zum Schluß noch notwendig, zu untersuchen, wie sich die Sache bei Auflösung derartiger Doppelbindungen in einfache gestalten würde. Ich untersuchte also einige Körper, die, den zuletzt untersuchten strukturell verwandt, sich ihnen gegenüber als gesättigte Verbindungen charakterisieren; als solche wählte ich:

1. das Bernsteinsäureanhydrid,
2. das Brenzweinsäureanhydrid,
3. das Dibenzylbernsteinsäureanhydrid.

XI. Tabelle.

Gesättigte Anhydride der Bernsteinsäurereihe.

Nr.	Formel	$\mu\mu$	$\mu\mu$
1		730	385
2		730	385
3		730	387

1 und 2 zeigen nicht die geringste Absorption, das Anhydrid der Dibenzylbernsteinsäure allerdings absorbiert gering von $\mu\mu$ 387 an; hier ist die Absorption aber wohl zurückzuführen auf die Gegenwart der beiden bathochromen Benzylgruppen im Bernsteinsäurerest. Wie groß im Gegensatz zu diesem geringen Einfluß derjenige zweier Doppelbindungen ist, läßt sich daraus ersehen, daß das in Tabelle II, Nr. 12

angeführte Diphenylfulgid, das sich von dem zuletzt genannten Körper nur durch den Besitz zweier streptostatischer Doppelbindungen unterscheidet, bereits eine zitronengelbe Farbe hat und von $\mu\mu$ 433 abwärts alle sichtbaren Strahlen absorbiert.

Wir sahen also, welchen Strukturgesetzen in der großen Gruppe der Fulgide und verwandter Verbindungen die Lichtabsorption gehorcht, wie sie sich durch Einführung von immer mehr und immer wirksameren bathochromen Gruppen systematisch vermehren läßt und wie wir sie andererseits, bei Verminderung und schließlicher Auflösung aller in Betracht kommenden chromophoren Gruppen und Bindungen, mehr und mehr abnehmen und schließlich verschwinden sehen.

b) Für das Ultraviolett.

Alle bisherigen Untersuchungen über die optischen Eigenschaften der Fulgidlösungen erstreckten sich auf das Gebiet der sichtbaren Strahlen des Spektrums. Wir gewannen durch das Studium der Absorptionsbezirke äquimolekularer Lösungen einen Einblick in den Zusammenhang zwischen Konstitution und Absorption der Fulgide, der uns namentlich ermöglichte, den Einfluß der verschiedenen Zahl von Phenylgruppen am Fulgidkern, ferner aber den Einfluß der in die Phenylgruppen eingeführten Auxochrome auf die Farbe der Fulgide, zu ermitteln.

Im weiteren wurden die Untersuchungen ausgedehnt auf die Strahlengebiete des ultravioletten Lichtes.

Untersuchungen auf diesem Gebiete sind vor einigen Jahrzehnten schon von Stokes[1]) ausgeführt worden. Die ersten, wenn auch noch unvollkommenen, Messungen nahm Mascart vor; er benutzte zur Orientierung im wesentlichen noch ein Beugungsgitter. Aber auch er und noch mehr seine Nachfolger Dewar, Cornu, Living u. a. verwandten zur Bezugnahme schon die Linien des Kadmiums.

Nachdem man später die Durchlässigkeit des Quarzes für ultraviolette Strahlen entdeckt und bis $\lambda = 1850$ gefunden hatte, gelangte man immer weiter in das ultraviolette Spektralgebiet, und durch Verwendung von Flußspatprismen und -linsen gelang es Schumann,[2]) schätzungsweise bis $\lambda = {}^1/_{1000}$ vorzudringen.

---

[1]) Phil. Trans. **142,** 463 (1852); **152,** 599 (1852).
[2]) Wien. Ber. **IIa** (1893) 415 und 625.

Den weiteren Ausbau der Untersuchungsmethode jedoch verdanken wir Hartley.[1]) Er fand bereits im Jahre 1879 eine Methode, um die bei den Messungen erhaltenen Zahlen zur Zeichnung von Absorptionskurven zu verwenden. Diese Methode besteht darin, daß eine Lösung in den verschiedensten Schichtdicken zunächst spektrophotographisch aufgenommen wird. Die Grenzwerte der dabei erhaltenen Absorptionsbanden werden in ein Koordinatensystem als Abszissen, die entsprechenden Schichtdicken als Koordinaten eingezeichnet und die erhaltenen Schnittpunkte zu einer Linie miteinander verbunden.

In letzter Zeit hat namentlich Baly[2]) die Methode insofern weiter ausgearbeitet, als er nicht die Schichtdicken selbst, sondern deren Logarithmen in das Koordinatensystem eintrug. Er und seine Mitarbeiter haben dann auch weiter bei einer großen Reihe von Verbindungen den Zusammenhang zu finden versucht zwischen der chemischen Konstitution und der Lichtabsorption auf Grund der Molekularvibrationen. In der gleichen Richtung arbeiteten in jüngerer Zeit auch Hantzsch und seine Schüler. Für das sichtbare Spektrum wurden derartige Kurven nach derselben Methode im hiesigen Laboratorium von Stobbe und Seydel[3]) ermittelt.

Es lag nun nach den im sichtbaren Spektrum gewonnenen Resultaten und den dabei gefundenen Gesetzmäßigkeiten sehr nahe, auch Lösungen von Fulgiden und deren Säuren, sowie der durch Lichtwirkung auf die Fulgide erhaltenen Photoanhydride in der oben angegebenen Weise zu untersuchen.

Die meinen Untersuchungen zugrunde gelegte Versuchsanordnung läßt sich kurz folgendermaßen beschreiben. Mit dem mir zur Verfügung stehenden Apparate konnte ich die Strahlen bis $^1/\lambda = 4000$ auf der photographischen Platte sichtbar machen. Als Plattenmaterial dienten mir die von Westendorp und Wehner hergestellten Color-Platten. Als Lichtquelle wurde ein Eisenlichtbogen verwandt, dessen Spektrum eine außerordentlich große Zahl ultravioletter Strahlen aufweist. Zwischen letzterem und dem Spalt des Quarzspektrographen wurde die jeweils zu untersuchende Lösung in den bekannten Balyschen Rohren angebracht und in den verschiedensten Konzentrationen und Schichtdicken untersucht. Es wurden bei je 15 Sekunden Belichtungsdauer Aufnahmen von den folgenden Schichtdicken in mm gemacht: 80, 60, 50, 40, 35, 30, 25, 20, 17, 15, 12, 10, 8, 6, 5, 4. — Als Lösungsmittel

[1]) Lond. Chem. Soc. **47**, 685 (1885).
[2]) Baly und Wachsmuth, Spektroskopie.
[3]) Privatmitteilung.

wurde in fast allen Fällen Chloroform, in den übrigen Alkohol gewählt, und zwar erwies sich als günstigste Konzentration für die meisten Körper $^{n}/_{10000}$.

1. Kapitel. Fulgide.

In dieser Weise habe ich zunächst die folgenden 6 Fulgide untersucht:

1. das Tetramethylfulgid[1])
2. das Phenyldimethylfulgid[2])
3. das symmetrische Diphenylfulgid[3])
4. das unsymmetrische Diphenylfulgid[4])
5. das Triphenylfulgid[5])
6. das Tetraphenylfulgid.[6])

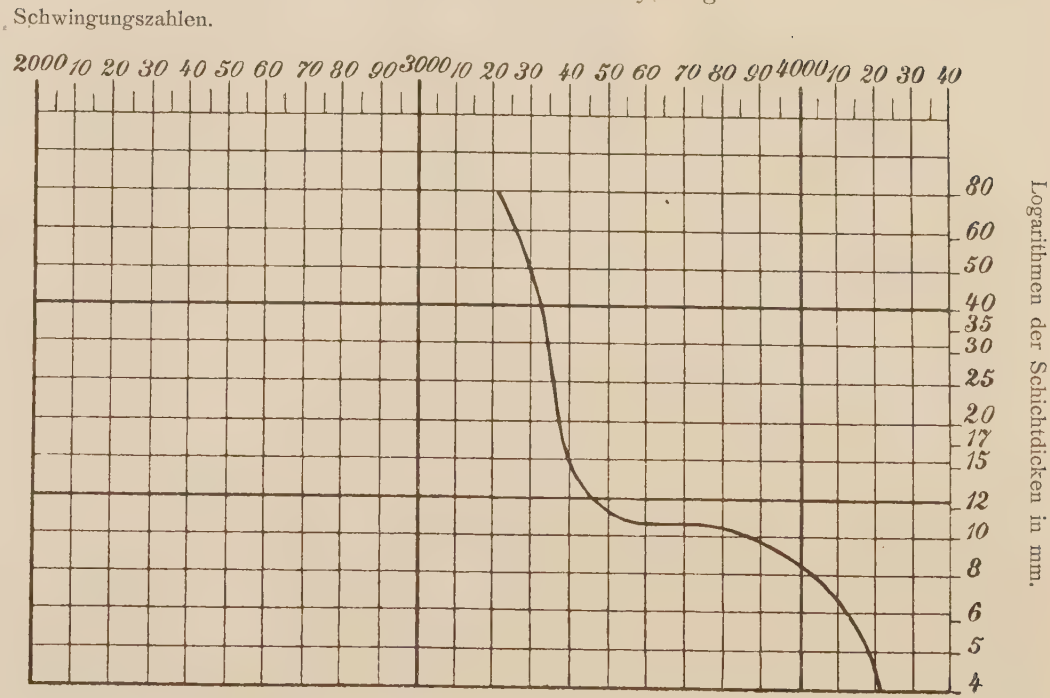
Die erhaltenen Kurven veranschaulichen die Kurventafeln I—VI und, zum Vergleich übereinander gezeichnet, die Kurventafel VII.

Bei der Betrachtung dieser Tafeln fallen uns folgende markante Merkmale auf. Kurventafel I zeigt uns eine stark geschweifte Linie mit einem $^{1}/_{\lambda} = 3500$—$^{1}/_{\lambda} = 3800$ fast horizontal verlaufenden Zwischenstück. Kurventafel II zeigt uns eine wohlausgebildete selektive Absorption mit dem tiefsten Punkt bei $^{1}/_{\lambda} = 3000$ und der Kulmination bei $^{1}/_{\lambda} = 3650$; von da ab fällt die Kurve, viel stärker als in Tafel I, ab. — Ein eigentümliches Bild zeigt uns die Kurventafel III. Hier ist, wie in Tafel I die ganze Kurve, das Kurvenstück zum tiefsten Punkt stark geschweift und zeigt einen von $^{1}/_{\lambda} = 2650 - 3000$ fast horizontal verlaufenden Teil. Die tiefste Einsenkung liegt hier bei $^{1}/_{\lambda} = 3500$, die Kulmination bei 3850. Von da ab fällt die Kurve, wiederum stärker als in Tafel II, ab. — Ein ähnliches Bild gibt uns die Kurve des symmetrischen Diphenylfulgides, Kurventafel IV. Hier sind Schweifung, Einsenkung und Kulmination erheblich weniger ausgezeichnet, jedoch in ihrer Lage deutlich nach Rot verschoben. Die Einsenkung liegt bei $^{1}/_{\lambda} = 3500$, die Kulmination bei 3650.

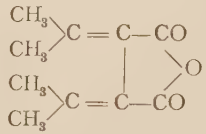
Dieselbe Veränderung, die wir zwischen Kurventafel I und II für die ganze Kurve beobachteten, spielt sich nunmehr bei dem zum tiefsten Punkt führenden Kurventeil ab. Dieser hat

[1]) S. S. 28, Anm. 1.
[2]) S. S. 10, Anm. 2.
[3]) S. S. 11, Anm. 1.
[4]) S. S. 11, Anm. 3.
[5]) S. S. 11, Anm. 10.
[6]) S. S. 12, Anm. 1.

Kurventafel I: Tetramethylfulgid.

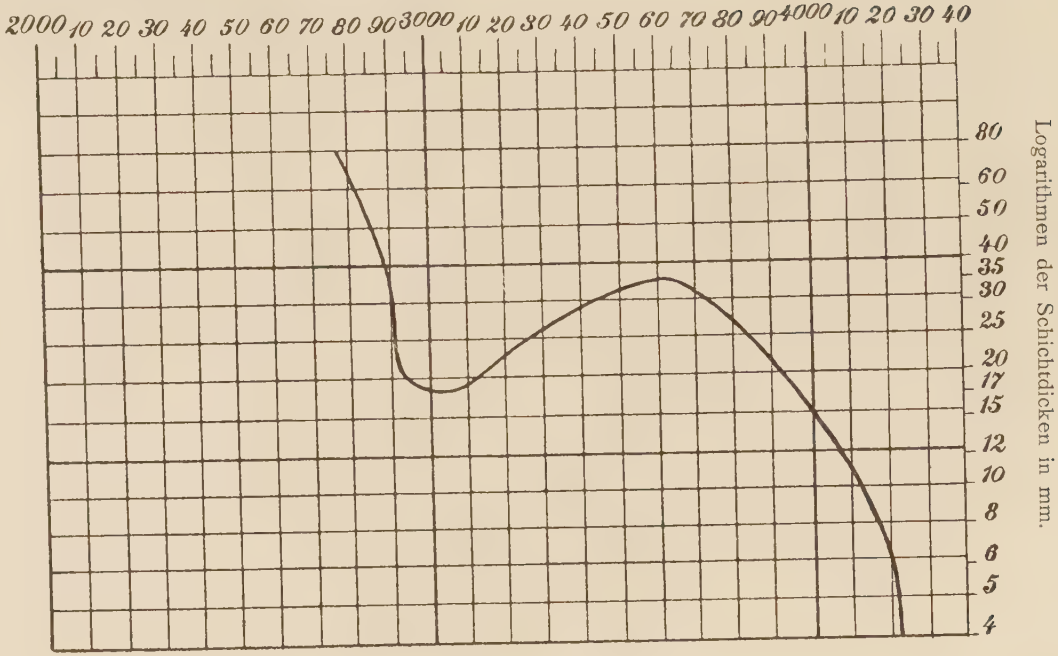


Tetramethyl-
fulgid:



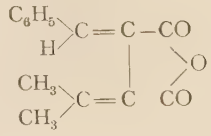
Kurventafel II: Phenyldimethylfulgid.

Schwingungszahlen.



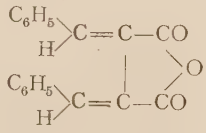
Logarithmen der Schichtdicken in mm.

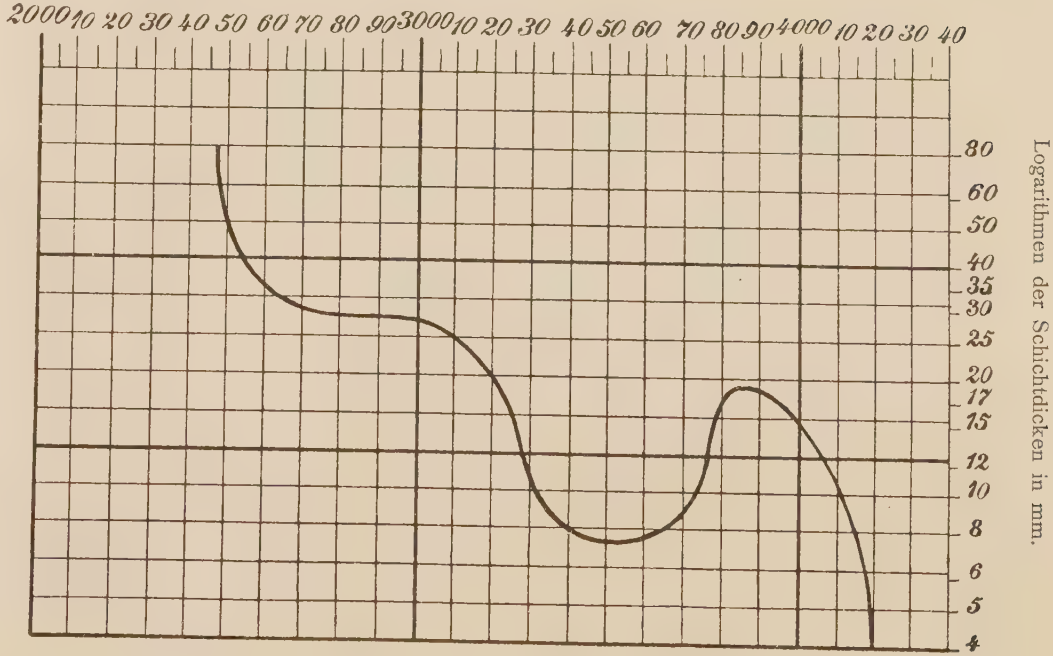
Phenyldimethyl-
fulgid:



Kurventafel III: Sym. Diphenylfulgid.

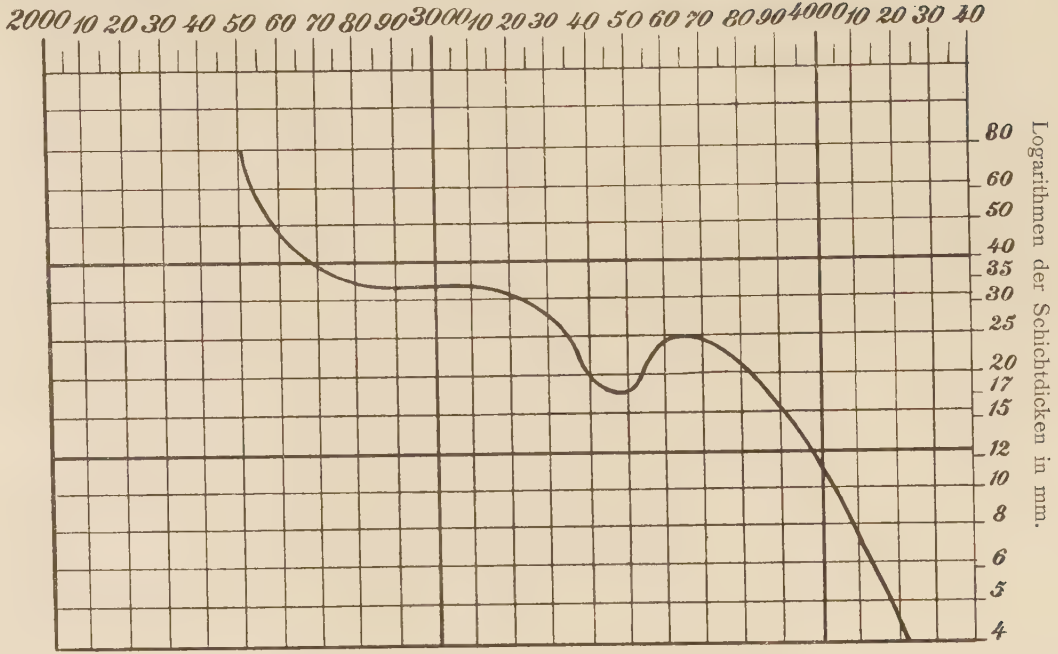
Sym. Diphenyl-fulgid:



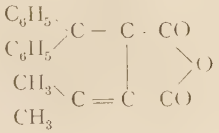


Kurventafel IV: Unsym. Diphenylfulgid.

Schwingungszahlen.

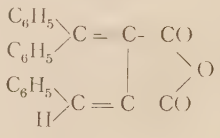


Unsym. Diphenyl-fulgid:

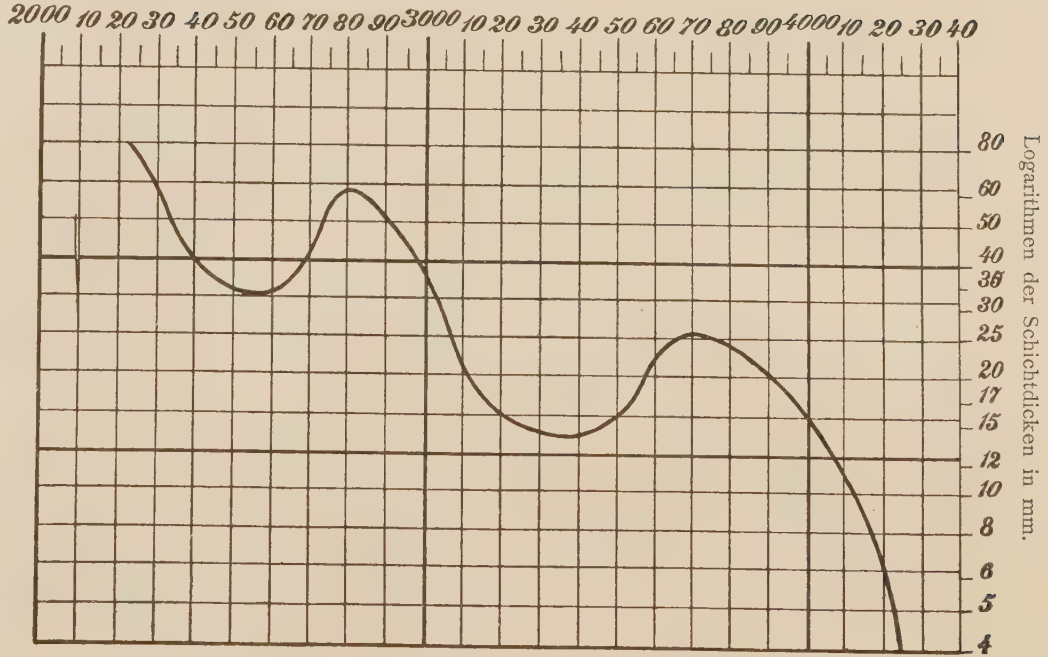


Kurventafel V: Triphenylfulgid.

Triphenyl-
fulgid:



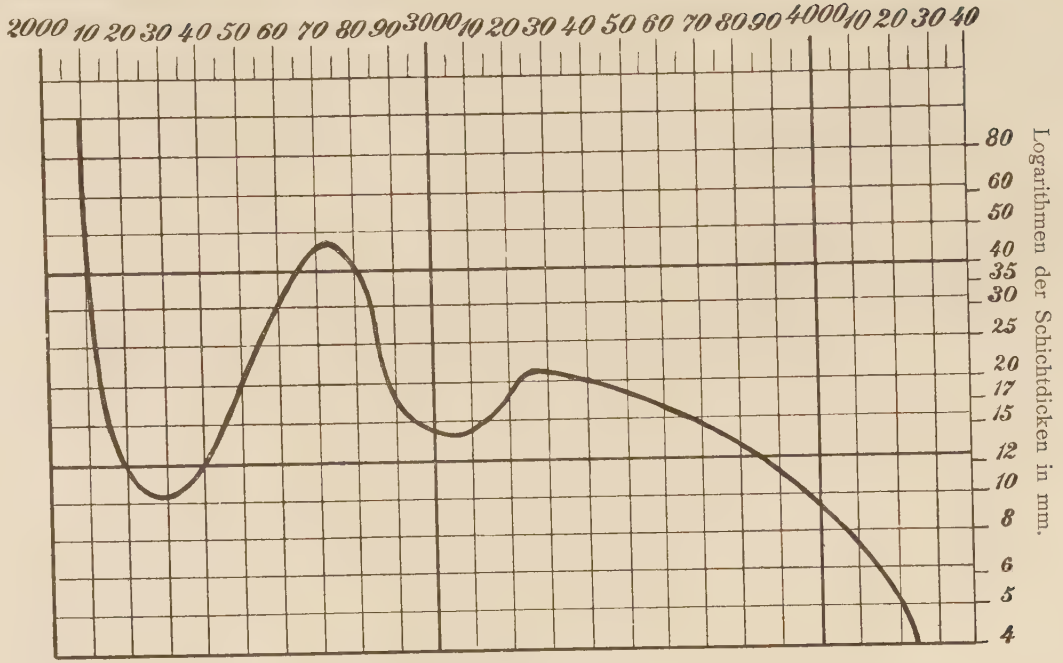
Schwingungszahlen.



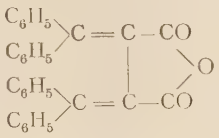
Logarithmen der Schichtdicken in mm.

Kurventafel VI: Tetraphenylfulgid.

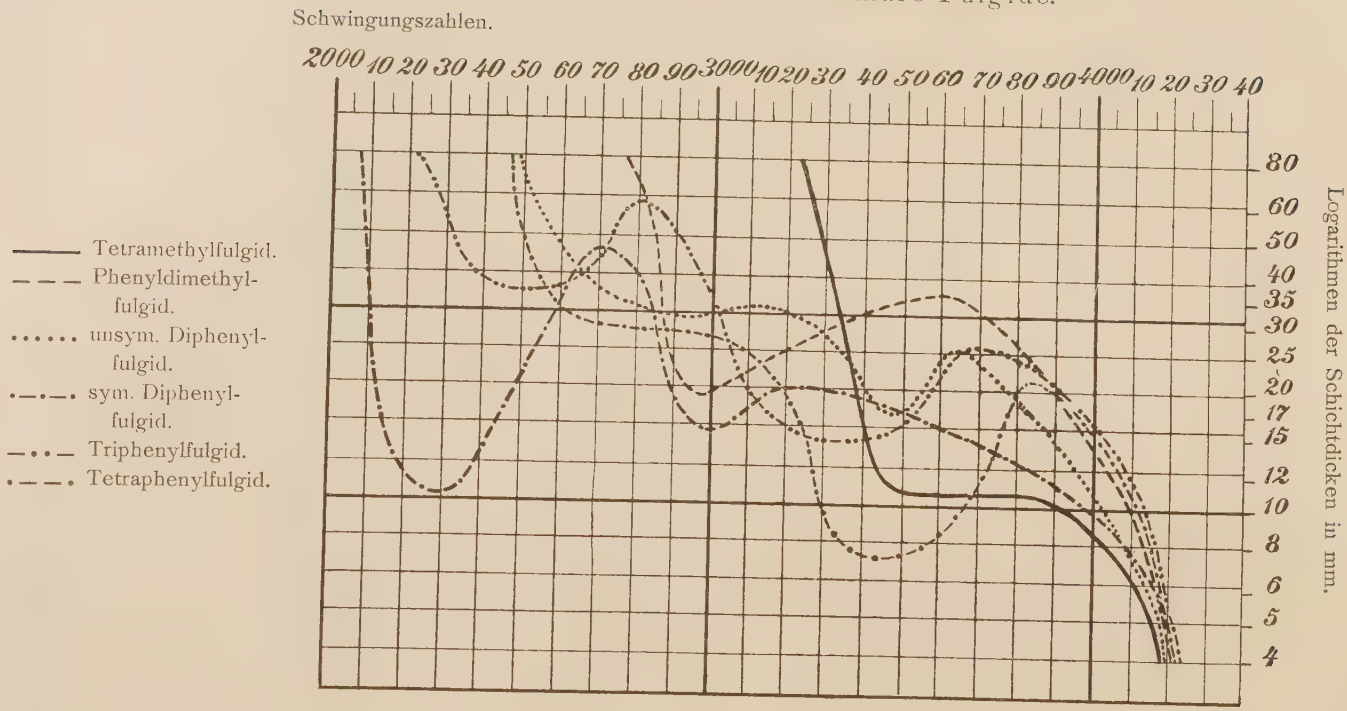
Schwingungszahlen.



Tetraphenyl-
fulgid:



Kurventafel VII: Primäre Fulgide.



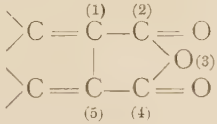
sich in Kurventafel V zu einer zweiten selbständigen Kulmination entwickelt. Das Triphenylfulgid zeigt uns also nunmehr eine erste Einsenkung bei 2550 und eine erste Kulmination bei $^1/\lambda = 2800$, darauf folgt eine zweite Einsenkung bei 3350, der eine zweite Kulmination bei 3700 entspricht. Von dieser aus fällt die Kurve steil ab.

Noch verwickelter gestalten sich die Verhältnisse bei Kurventafel VI, dem Tetraphenylfulgid. Hier ist die erste Selektiv-Absorption weit ausgeprägter als die zweite, und zeichnet sich vor dieser durch außerordentlich steilen Verlauf aus. Ihre tiefste Einsenkung liegt bei $^1/\lambda = 2300$, ihre Kulmination bei 2750. Um so flacher ist die zweite Einsenkung ($^1/\lambda = 3050$) mit der zweiten Kulmination ($^1/\lambda = 3250$); von da aus fällt die Kurve ganz flach ab.

Wir wollen nun versuchen, aus diesen Kurven Schlüsse auf die verschiedene chemische Konstitution der Fulgide zu ziehen.

Baly nimmt auf Grund seiner Untersuchungen an, daß die Erscheinung der selektiven Absorption auf dem Vorhandensein von sogenannten isorrhopischen Radikalen im Molekül beruht. Namentlich Karbonylgruppen sind imstande, Schwingungen auszulösen, die nach Art von dynamischen Vorgängen unausgesetzt innerhalb des Moleküls stattfinden. Auch für Chinone lassen sich, namentlich bei Juxtaposition der Karbonyle, derartige Schwingungen annehmen.[1])

Nun sind die Fulgide augenscheinlich chinoide Körper: sie zeigen, wie sich aus der Formel



ergibt, 3 ortho-chinoide Bindungen, nämlich 1.2, 4.5 und 5.1. Die Gesamtschwingung des Fulgidkerns setzt sich also zusammen aus den Einzelschwingungen der Karbonyle und der streptostatischen Äthylenbindungen. Diese Gesamtschwingung konkurriert nun aber mit den Schwingungen der Phenylgruppen, so daß also der von Baly als Isorrhopesis bezeichnete Zustand eintritt, der das Zustandekommen der selektiven Absorption bedingt.

Zunächst ergibt sich, was schon frühere Beobachtungen gezeigt haben, von neuem, daß mit der sukzessiven Einführung von Phenylgruppen eine Verschiebung der Kulminationspunkte

[1]) J. Lond. Chem. Soc. 1906 (Bd. 89).

der Kurven nach dem langwelligen Spektralgebiet zu stattfindet. Eine Ausnahme bildet das symmetrische Diphenylfulgid; diese Beobachtung ist analog den Absorptionserscheinungen dieses Fulgides im sichtbaren Spektrum, wo wir bei der Bewertung der Phenylgruppen gleichfalls unregelmäßige Erscheinungen konstatieren mußten.[1])

Bei der Betrachtung der sehr verwickelten Kurve des Tetraphenylfulgids (Fig. 6) drängt sich uns ohne weiteres die Schlußfolgerung auf, daß der sehr stark entwickelte linke Kurventeil der Ausdruck für die Wirkung der großen Zahl der isorrhopischen Phenylgruppen ist. Dies ist um so wahrscheinlicher, als augenscheinlich ein gewisses, konstantes Verhältnis zwischen der Form und Größe der ersten selektiven Absorption, bzw. (in Kurventafel III und IV) Schweifung, und derjenigen der zweiten besteht. Ist dies der Fall, so muß die zweite rechte Kulmination der Ausdruck für die Wirkung der zweiten isorrhopischen Gruppe, des Fulgidkerns, sein.

Sehen wir nun zu, wie die Dinge sich weiter entwickeln, unter der Berücksichtigung der Tatsache, daß der chinoide Fulgidkern sich während der gleichzeitigen Vermehrung oder Verminderung der anderen Chromophore, der Phenylgruppen, gleichbleibt.

Beim Triphenylfulgid vermögen die vorhandenen Phenylgruppen eine wohlausgebildete, selbständige selektive Absorption zu entwickeln, aber auch die Kulmination der Kurve des Fulgidkernes wird durch die geringere Zahl der Phenylgruppen nicht in dem Maße abgeschwächt, wie es in Kurventafel VI der Fall ist.

Die Zweizahl der Phenylgruppen (Kurventafel III u. IV) ist noch nicht imstande, eine eigene selektive Absorption zu entwickeln. Wir müssen annehmen, daß die deutliche und starke Schweifung der linken Kurvenhälfte einer im Entstehen begriffenen selektiven Absorption gleichkommt. Infolge des Fehlens dieser ersten Kulmination hat sich die dem Fulgidkerne entsprechende selektive Absorption um so ausgeprägter entwickelt, und zeigt namentlich in Kurventafel III eine sehr charakteristische Form.

In Figur 2 kommt die Phenylgruppe im Kurvenbild überhaupt noch nicht zum Ausdruck; vielmehr wird dieses beherrscht allein von der stark entwickelten selektiven Absorption des Fulgidkerns.

Immerhin müsssen wir annehmen, daß auch die letztere erst recht eigentlich zum Ausdruck kommt, wenn ein Ver-

[1]) Vergl. S. 20.

treter der anderen Chromophorgruppe, der Phenyle, vorhanden ist, da ja erst bei der Wechselwirkung zweier solcher Radikale die Isorrhopesis zustande kommt. Bei dem Tetramethylfulgid (Taf. I) ist infolge der völligen Abwesenheit von Phenylgruppen die dem Fulgidkern entsprechende Selektivabsorption stark zurückgegangen, als solche überhaupt nicht mehr entwickelt, und ihre Entstehung nur durch eine starke Schweifung angedeutet. Vielleicht ist diese Schweifung die Folge nur schwacher Schwingungen, hervorgerufen durch die Einzelschwingungen des Karbonyls und der chinoiden Äthylenradikale im Fulgidkern.

Fassen wir die gewonnenen Resultate zusammen, so läßt sich hauptsächlich folgendes sagen: Zwei Chromophore sind es, die in den Kurven ihren Ausdruck finden:

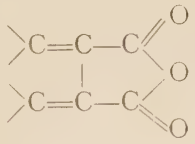
1. die Phenylgruppen, je nach der Anzahl;
2. die o-chinoiden Bindungen des Fulgidkernes.

Zwischen der Wirkung beider besteht quasi ein optisches Gleichgewicht, sodaß die die Phenylgruppen charakterisierende Selektivabsorption in demselben Maße an Ausgeprägtheit und Steilheit zunimmt, wie die weiter im Ultraviolett liegende, für den anderen Chromophor charakteristische Kulmination abnimmt; und es gilt der Satz:

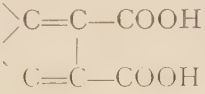
Je größer die Anzahl der Phenylgruppen, desto kleiner der Einfluß des Fulgidkerns.

2. Kapitel. Fulgensäuren.

Ganz anders gestalten sich die Absorptionsverhältnisse bei den Fulgensäuren. In diesen Säuren nämlich liegen uns Verbindungen vor, in denen der eine der für die Fulgide bedeutsamen Chromophore, der chinoide Kern



durch Addition von einem Molekül H_2O und damit verbundener Umwandlung in die entsprechende Säure aufgelöst ist, sodaß wir nunmehr Verbindungen vor uns haben, in deren Formel



die beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome als rein aliphatische Äthylenradikale fungieren. Infolge dieser Auflösung müssen auch die Schwingungserscheinungen im Molekül anderer Art werden. Wir müssen annehmen, daß sich hier eine Isorrhopesis hauptsächlich zwischen den aliphatischen Äthylenradikalen und den Phenylgruppen abspielt. Um dieses zu beweisen, habe ich die Absorptionskurven für das Ultraviolett der folgenden 5 Fulgensäuren in der für Kapitel 1 angegebenen Weise bestimmt.

1. Die Tetramethylfulgensäure,
2. die α-Phenyldimethylfulgensäure,
3. die symmetrische Diphenylfulgensäure,
4. die Triphenylfulgensäure,
5. die Tetraphenylfulgensäure.

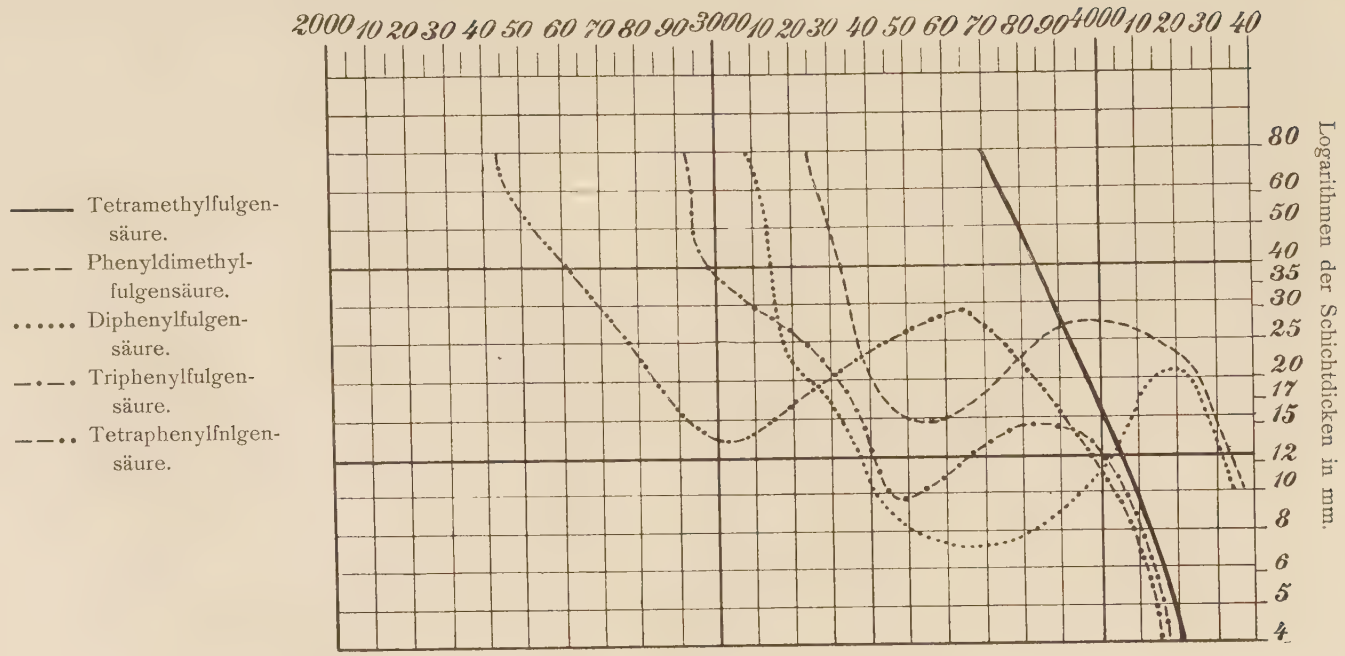
Von diesen wurden 2 und 3 in Alkohol zu $^{n}/_{10000}$ gelöst, weil die Löslichkeit in Chloroform zu gering war. Vergleichsversuche ergaben, daß die Abhängigkeit der Absorption vom Lösungsmittel praktisch gleich Null war, sodaß es möglich war, die verschiedenen Kurven in eine Reihe aufzunehmen.

Die erhaltenen Bilder gibt die folgende VIII. Kurventafel wieder.

Die Betrachtung der Bilder liefert uns die folgenden Resultate: Die am weitesten rechts beginnende Kurve der Tetramethylfulgensäure zeigt uns eine durch eine gerade Linie gekennzeichnete völlig regelmäßig verlaufende Absorption. Die darauf folgende Phenyldimethylfulgensäure zeigt das charakteristische Bild einer selektiven Absorption mit einer bei $^{1}/_{\lambda} = 3550$ liegenden tiefsten Einsenkung und einer Kulmination bei 3950. Bei der symmetrischen Diphenylfulgensäure begegnet uns wiederum die, wenn auch schwach geschweifte Linie, die hier zu einer außerordentlich tiefen Einsenkung bei 3650, einer Schichtdicke von etwa 7 mm entsprechend, führt, und zu einer scharf ausgeprägten Kulmination bei $^{1}/_{\lambda} = 4200$. Die folgende Triphenylfulgensäure zeigt eine der vorigen analoge Entwicklung, doch liegt die Kulmination bereits bei $^{1}/_{\lambda} = 3850$. Die geschweifte Linie ist wiederum vorhanden, ohne sich zu einer zweiten selektiven Absorption entwickelt zu haben.

Die Tetraphenylfulgensäure zeigt einen relativ einfachen Verlauf mit normaler selektiver Absorption; die tiefste Einsenkung liegt bei 3000, die Kulmination bei 3650. Diese Säure wurde des Zusammenhangs halber hier mit untersucht. Ihrer Verwendung zu Vergleichszwecken ist jedoch ihr großes Bestreben, sich spontan zum Fulgid zu anhydrisieren, außer-

Kurventafel VIII: Fulgensäuren.



ordentlich hinderlich, und es ist anzunehmen, daß auch das vorliegende Bild einem Gemisch aus Fulgid und Säure entspricht. Auch war ich nicht in der Lage, die Säure frei von sonstigen Verunreinigungen darzustellen, da ein Umkristallisieren nicht möglich war.

Bei der Betrachtung der 5 Säuren ist zunächst zu erwähnen, daß gegenüber den Fulgiden eine Verschiebung des gesamten Bildes nach dem äußersten Violett eingetreten ist; während sich die Absorptionslinien der Fulgide zwischen $^1/_\lambda = 2050$ und 4200 bewegen, ergeben sich bei den Fulgensäuren die Zahlen 2450 und 4350. Dem entsprechen auch die Verhältnisse innerhalb der Kurven; die Kulmination ist in allen Fällen nach rechts verschoben. Bei den einzelnen Säuren wandert wiederum die Kulmination mit zunehmender Zahl der Phenylgruppen nach dem sichtbaren Spektrum hin.

Dagegen ist zu beobachten, daß sich die Neigung, überhaupt selektiv zu absorbieren, entschieden verringert hat. Vor allem entsteht nirgends mehr eine zweite selektive Absorption; und das klärt sich ohne weiteres auf, wenn wir das Fehlen des chinoiden Fulgidkernes berücksichtigen. Es ergibt sich dann ohne weiteres der Schluß, daß tatsächlich die selektive Absorption der Fulgensäuren einzig und allein Schwingungen zwischen den Phenylgruppen und den beiden aliphatischen Äthylengruppen zuzuschreiben ist.

Aber es ist ersichtlich, daß die Schwingungen der Fulgensäuren wesentlich schwächerer Art sein müssen, als die bei den Fulgiden beobachteten. Dies zeigt sich bei einem Vergleich der Kurve der Tetramethylfulgensäure mit der des Tetramethylfulgides. Hier starke Schweifung, dort eine vollkommen regelmäßige Absorption. Erst bei der Phenyldimethylfulgensäure beginnt in dieser Serie die Absorption eine wirkliche selektive zu werden. Bei der symmetrischen Diphenylfulgensäure stellt sich auch die vom entsprechenden Fulgid bekannte Schweifung der zur tiefsten Einsenkung führenden Linie ein. Doch ist sie nur schwach entwickelt und führt auch bei der Triphenylfulgensäure noch nicht zu einer zweiten selektiven Absorption.

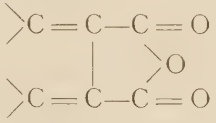
Dagegen zeigt die Diphenylfulgensäure wiederum die auch das Fulgid kennzeichnende außerordentlich starke Allgemeinabsorption, sodaß, wie durch die Tafel veranschaulicht wird, bei derselben Stelle eine totale Absorption zu bemerken ist, wo die Tetraphenylfulgensäure die größte Durchlässigkeit zeigt.

Die Kurve der Triphenylfulgensäure verläuft einigermaßen parallel der der Phenyldimethylfulgensäure und unterscheidet sich von dieser nur durch die oben beschriebene Schweifung.

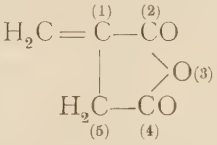
Zusammenfassend läßt sich über diese Reihe von Fulgensäuren sagen, daß die die Phenylgruppen veranschaulichende Entwicklung einer selektiven Absorption deutlich sichtbar ist, während die Verhältnisse im allgemeinen sich infolge des Fehlens des zweiten starken Chromophors, des chinoiden Fulgidkerns, und der damit verbundenen Änderung der Schwingungsintensität einfacher als bei den Fulgiden gestalten.

3. Kapitel. Anhydride und Säuren der Itakonsäurereihe.

Sind uns in den Fulgiden und Fulgensäuren Körper mit zwei streptostatischen Äthylenbindungen:



und 3 o-chinoiden Bindungen bekannt, so kennen wir in der Itakonsäure und ihren Derivaten Verbindungen, die, sonst mit den Fulgiden strukturell nahe verwandt, nur eine derartige Bindung

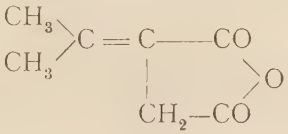


Itakonsäureanhydrid.

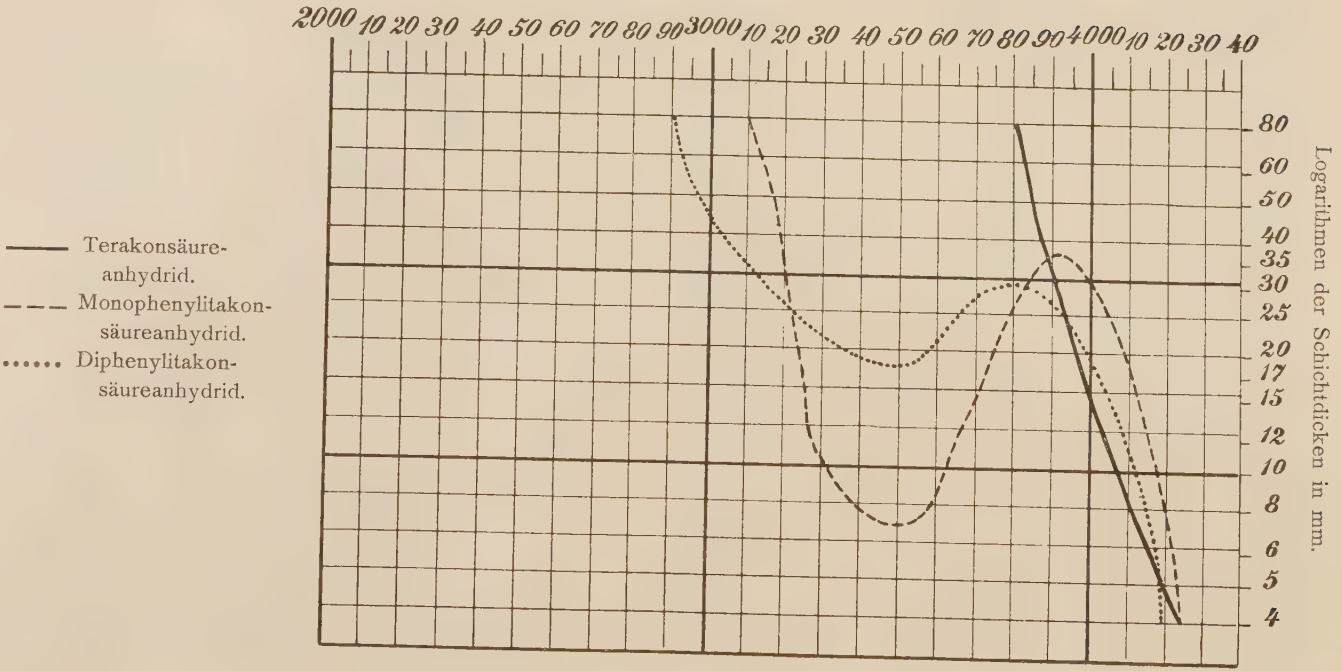
und auch nur eine o-chinoide Bindung (1.2) besitzen.

Auch bei diesen Körpern müssen wir wiederum isorrhopische Schwingungen annehmen, und zwar zwischen dem Anhydridring und den Phenylgruppen. Infolge des Fehlens einer Äthylengruppe ist vorauszusehen, daß die Intensität der Schwingungen eine geringere sein muß, als bei den Fulgiden. Ich habe daher folgende 3 Anhydride der Itakonsäurereihe untersucht:

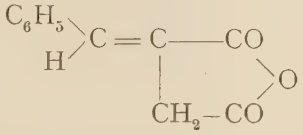
1. das Terakonsäureanhydrid



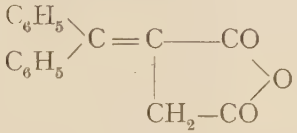
Kurventafel IX: Anhydride der Itakonreihe.



2. das Phenylitakonsäureanhydrid



3. das Diphenylitakonsäureanhydrid



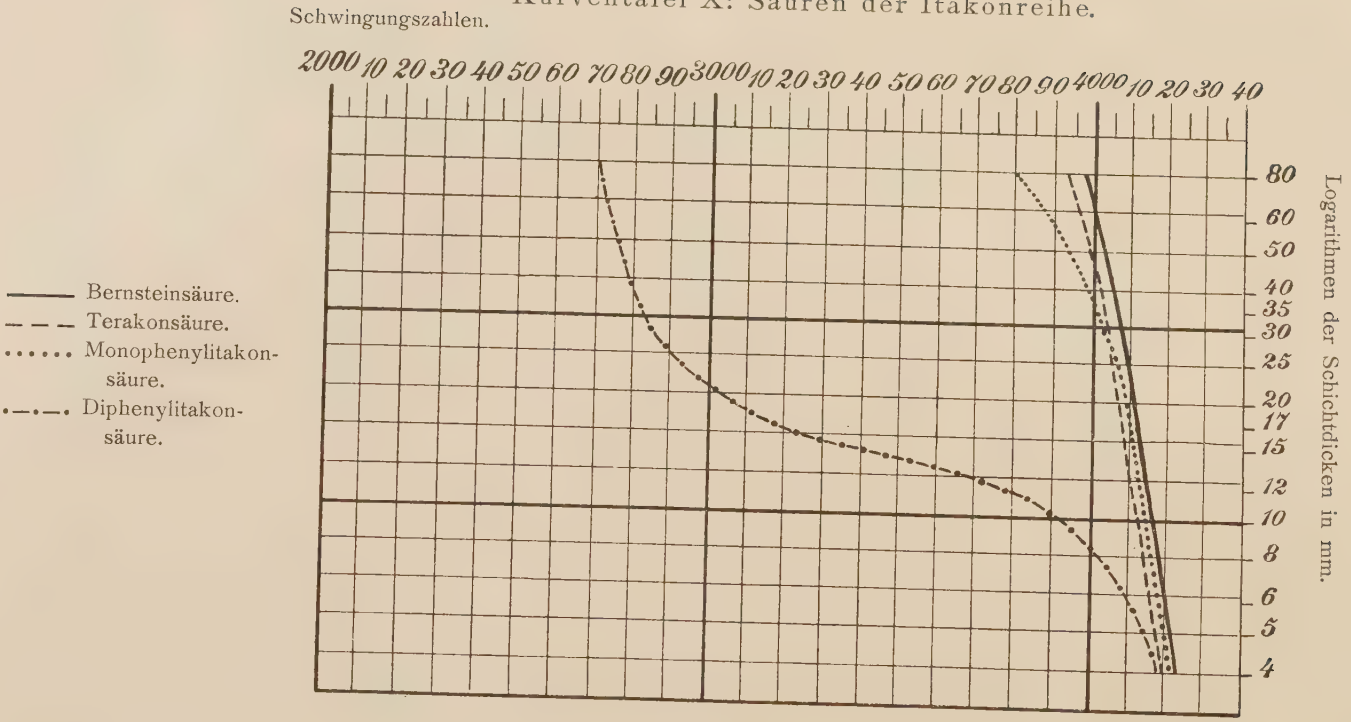
und zwar in derselben Weise wie die schon besprochenen Körper. Die hierbei erhaltenen Kurven finden wir in der Tafel IX.

Die 3 Kurven lassen sich kurz folgendermaßen kennzeichnen: Das Terakonsäureanhydrid zeigt eine absolut regelmäßige Absorption, die zwischen $^1/_\lambda = 3800$ und 4300 verläuft, das Monophenylitakonsäureanhydrid eine sehr ausgeprägte Selektivabsorption mit der Einsenkung bei 3500 und der Kulmination bei 3900. Eine weniger charakteristische, eben vorhandene selektive Absorption zeigt das letzte Anhydrid. Die Kurve verläuft von der bei 3800 liegenden Kulmination sehr steil bis zum Ende.

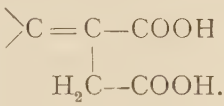
Diese Kurven lehren uns also folgendes: Bei dem Diphenylitakonsäureanhydrid, bei welchem insgesamt 3 isorrhopische Radikale in Wechselwirkung treten können: die beiden Phenylgruppen und die o-chinoide Bindung des Anhydridringes mit der einen Äthylengruppe, finden wir eine sehr starke selektive Absorption. Bei dem Monophenylitakonsäureanhydrid, bei welchem nur eine Isorrhopesis zwischen einer Phenylgruppe und der o-chinoiden Bindung mit der Äthylengruppe stattfindet, finden wir eine schwächere selektive Absorption. Und bei dem Terakonsäureanhydrid, bei dem überhaupt keine Isorrhopesis stattfinden kann, haben wir also auch keine selektive Absorption. Eine Wirkung des Anhydridringes als solchen ist also bei allen diesen Anhydriden nicht nachzuweisen, und daher zeigen auch die Kurven dieser Anhydride eine größere Ähnlichkeit mit denen der Fulgensäuren, als mit den Fulgiden.

Betrachten wir nunmehr die folgende X. Kuventafel, in die ich die Kurven der den zuletzt genannten Anhydriden entsprechenden Säuren eingezeichnet habe:

Kurventafel X: Säuren der Itakonreihe.



Hier zeigt sich wieder genau dieselbe Erscheinung wie bei den Fulgensäuren, nur in verstärktem Maße: die rapide Abnahme der selektiven Absorption; sie ist eigentlich überhaupt verschwunden, und ihr Entstehen nur durch die Schweifung der Kurve der Diphenylitakonsäure gekennzeichnet. Daß dies so sein muß, ergibt sich aus den Balyschen Voraussetzungen für das Zustandekommen selektiver Absorption und der Formel dieser Säuren:



Wir finden hier überhaupt keine chinoide Bindung mehr. Die Schwingungen, die infolgedessen naturgemäß nur sehr undeutlicher Art sein können, spielen sich also nur zwischen der aliphatischen Äthylengruppe und dem Phenyl ab. — Es ist augenscheinlich, daß die Neigung zu selektiver Absorption wesentlich rascher abnimmt bei Gegenwart von nur einer Äthylenbindung, als wenn, wie in den Fulgiden und deren Säuren, deren zwei vorhanden sind. Die Säure des Diphenylfulgides zeigt neben der selektiven Absorption auch noch die charakteristische Schweifung. Bei der Diphenylitakonsäure ist nur noch die letztere entwickelt, und man muß ohne weiteres annehmen, daß das Fehlen der zweiten Äthylenbindung durch diese mangelhafte Ausbildung der Kurve veranschaulicht wird.

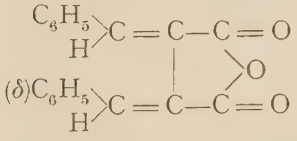
Zum Vergleiche habe ich auch die Bernsteinsäure mit eingezeichnet, deren regelmäßige Absorptionslinie vollkommen der Theorie entspricht.

Anhang: Die stabilen Photoanhydride der Fulgide.

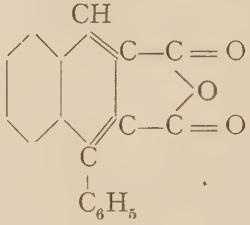
Bei der Belichtung entstehen aus einzelnen Fulgiden stabile (d. h. nicht mehr durch Licht veränderliche) Photoanhydride. Die erfolgte Umlagerung in stets viel hellerfarbige Verbindungen ist dadurch charakterisiert, daß aus den Fulgiden Naphthalinderivate geworden sind. Dabei hat sich nun ein eigenartiger Vorgang abgespielt, und aus den beiden streptostatischen Äthylenbindungen sind solche von zyklostatischem Habitus geworden.

Bei der Verwandlung z. B. des Diphenylfulgides in das stabile Photoanhydrid äußert sich diese sehr wesentliche konstitutionelle Änderung

1. darin, daß das δ-Phenyl zur Phenylengruppe des Naphthalins wird,
2. darin, daß der Fulgidkern mit seinen zwei streptostatischen aliphatischen Äthylenbindungen sich verwandelt in ein Ringsystem, in welchem diese aliphatischen Äthylene in die ganz anders fungierenden Benzoldoppelbindungen übergegangen sind.



Fulgid

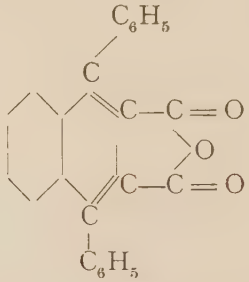


Photoanhydrid

Es war natürlich anzunehmen, daß mit dieser veränderten Anordnung der Äthylengruppen auch eine Veränderung der Molekularvibrationskurven eintreten würde.

Ich habe daher zwei derartige Photoanhydride untersucht, nämlich:

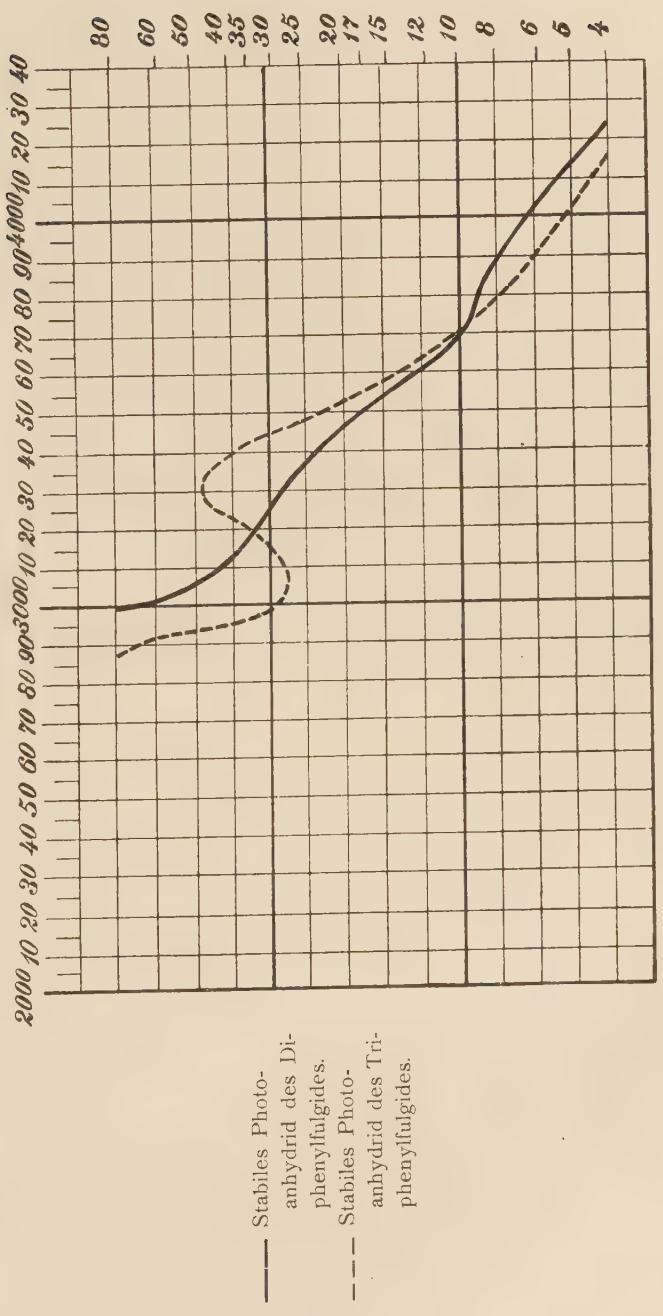
1. das stabile Photoanhydrid des Diphenylfulgides (siehe voranstehende Formel),
2. das stabile Photoanhydrid des Triphenylfulgides:



Die erhaltenen Kurven zeigt die Tafel XI.

Wir sehen, daß die erwarteten Veränderungen sogar ganz bedeutend sind; es ist eine außerordentliche Abnahme der Neigung zu selektiver Absorption eingetreten, und die Bedeutung der streptostatischen Äthylenbindungen ergibt sich ohne weiteres. Während das synthetische Diphenylfulgid neben einer starken selektiven Absorption noch die charakteristische Schweifung zeigt, gibt das entsprechende Photoanhydrid eine fast regelmäßige Kurve mit kaum angedeuteter Schweifung.

Kurventafel XI: Stabile Photoanhydride.



Erst die Einführung einer weiteren Phenylgruppe führt im Photoanhydrid des Triphenylfulgides zu selektiver Absorption, die indes nur schwach entwickelt ist. Die tiefste Einsenkung liegt bei $\mu\mu$ 3050, die Kulmination bei $\mu\mu$ 3400. Die allgemeine Absorption ist eine sehr geringe.

Fassen wir die gewonnenen Resultate zusammen, so sehen wir, daß, speziell bei den hier untersuchten Verbindungen, die Wechselwirkung des dreifach chinoiden Fulgidkernes, des einfach chinoiden Anhydridringes, der aliphatischen, nichtchinoiden Äthylengruppen und vornehmlich der Phenylgruppen in den gezeigten Molekularvibrationskurven zum Ausdruck kommt.

Wir sehen nun, indem wir bald den einen, bald den andern Faktor abschwächen, wie jede molekulare und strukturelle Veränderung aufs genaueste in den Molekularvibrationskurven veranschaulicht wird. Wir haben gezeigt, daß immer nur die Gegenwart von zwei isorrhopischen Radikalen notwendig ist, damit überhaupt eine selektive Absorption zustande kommt. Von großer Bedeutung sind hierbei namentlich die o-chinoiden Bindungen im Fulgidkern. Fehlen sie ganz, wie bei den Säuren der Itakonsäurereihe, so bleiben die Schwingungen überhaupt aus, oder sind doch, wie bei der Diphenylitakonsäure, so schwach, daß nur die stark geschweifte Kurve andeutet, daß eine selektive Absorption im Entstehen begriffen ist.

II. Die Radiolumineszenz der Fulgide und ihrer Derivate, insbesondere ihrer Photoanhydride.

Wie uns das Studium der Strahlen, die ein Körper absorbiert, d. h. dasjenige seines Absorptionsspektrums, ein Hilfsmittel an die Hand gibt, um seine Konstitution oder doch in seinen Molekülen stattfindende Schwingungen zu erkennen, vermag uns auch das Licht, das er unter gewissen Umständen emittiert, darüber einigen Aufschluß zu geben.

Ein Körper kann durch Einwirkung verschiedenartiger Energieformen zur Lichtemission gezwungen werden.

Hier wäre zuerst die Fluoreszenz zu nennen, die jedoch noch im innigsten Zusammenhang mit der Absorption steht, indem das absorbierte Licht in solches von geringerer Brechbarkeit transformiert und dieses dann emittiert wird. — Aus der großen Zahl der sonstigen Methoden, nach denen ein Körper zum Selbstleuchten gezwungen werden kann, seien nur einige Beispiele genannt.

Manche Verbindungen zeigen schon bei mechanischen Einflüssen, wie Zerdrücken, Zerschlagen usw. eine Leuchterscheinung, die sogen. Tribolumineszenz,[1]) die jedoch noch sehr wenig untersucht ist.

Auch das Studium der durch den Einfluß der Kathodenstrahlen hervorgerufenen Emissionserscheinungen nach Goldstein[2]) ist noch wenig ausgearbeitet.

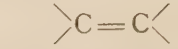
Über die Leuchtfähigkeit einer ganzen Reihe von Verbindungen unter der Einwirkung von Teslaströmen hat nach W. H. Perkin[3]) zuerst Kauffmann[4]) genauere Untersuchungen angestellt und ist dabei zu recht interessanten Resultaten gekommen. Übrigens handelte es sich bei diesen Untersuchungen ausschließlich um Dämpfe.

---

[1]) Trautz, Z. physik. Chem., **53**, 1 (1905).
[2]) Verh. d. D. Physik. Ges. **6**, 156.
[3]) Ann. Chem. **158**, 325.
[4]) Kauffmann, Die Auxochrome (Stuttgart 1907), p. 24 ff.

Gleichfalls von Kauffmann wurden auch die für das Auge unsichtbaren α-, β- und γ-Strahlen des Radiums verwandt, um gewisse feste Körper zum Selbstleuchten zu bringen, — Das Hauptverdienst dieses Forschers besteht besonders darin, daß er zuerst auf den Zusammenhang dieser Radiolumineszenz mit der Konstitution hingewiesen und sich bemüht hat, die konstitutionellen Bedingungen zu ermitteln, unter denen die Lichtemission eintritt, unter denen sie sich besonders intensiv entwickelt und unter denen sie ausbleibt.

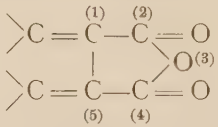
Neben anderen Radikalen und Substituenten weist Kauffmann dabei auf Grund seiner Untersuchungen der Äthylengruppe



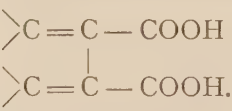
eine große Bedeutung für das Zustandekommen der Radiolumineszenz zu. Ebenso betont er den günstigen Einfluß von Benzolringen.

In den Fulgiden und den entsprechenden Fulgensäuren finden wir beide Bedingungen erfüllt. Denn in ihrer Formel sehen wir nicht nur zwei Äthylengruppen, sondern auch, außer in den rein aliphatischen, 1, 2, 3 oder 4 Phenylgruppen.

Aber zwischen den Anhydriden und den Säuren besteht ein sehr bedeutsamer Unterschied. Während nämlich die Fulgide eine zyklische Konstitutionsformel mit 3 o-chinoiden Bedingungen:



1.2, 4.5 und 5.1 besitzen, öffnet sich bei der Umwandlung in die Säuren der Ring, und die o-chinoiden Bindungen verschwinden.



Weiter auch kennen wir in den Fulgiden fast durchweg intensiv farbige Körper, während die Säuren farblos bis hellgelb sind.

Nun weist auch bereits Kauffmann auf die die Radiolumineszenz verhindernde oder doch sehr schwächende Wirkung chinoider Bindungen hin. Demnach verhält sich die Sache bei den Fulgiden also so, daß wir zwei sehr kräftige Luminophore haben, denen andere Bindungen entgegenstehen, die geeignet sind, die Lumineszenz aufs äußerste zu schwächen. Bei den

nicht chinoiden Fulgensäuren dagegen können die Äthylengruppen ungehindert ihren Einfluß zur Geltung bringen.

Es war nun äußerst interessant, durch genaue Untersuchungen einmal die Radiolumineszenzverhältnisse der Fulgide und ihrer Säuren kennen zu lernen, und da mir ein sehr stattliches Vergleichsmaterial von Herrn Professor Dr. Stobbe zur Verfügung gestellt wurde, so habe ich 43 Fulgide und fast ebensoviel Säuren den Strahlen des Radiums ausgesetzt.

Bisher waren synthetische Fulgide noch nicht nach dieser Richtung untersucht worden. Indes stellte sich schon bei einfachen Vorversuchen heraus, daß einige Fulgide und Fulgensäuren unter dem Einfluß eines Radiumpräparates zu leuchten begannen.

Die Tatsache allein, daß einige Fulgide und eine große Anzahl der von ihnen derivierenden Fulgensäuren radiolumineszieren, genügt jedoch nicht, um den Zusammenhang zwischen Konstitution und Lumineszenz, auf den es uns hier ja hauptsächlich ankommt, zu ermitteln. Dazu müssen wir in der Lage sein, die Intensität des Emissionslichtes messen zu können; schon für das Auge ist ohne weiteres erkennbar, daß die Intensität der Sekundärstrahlung unter sonst gleichen Versuchsbedingungen eine sehr verschiedene ist. Sie muß wohl im engsten Zusammenhang mit der Konstitution stehen. Einen solchen Zusammenhang zu finden, wird uns gerade bei den Fulgiden nicht allzu schwer sein, weil uns hier eine sehr große Anzahl vollkommen analog konstituierter Verbindungen vorliegt, die sich nur durch die am Kerne sitzenden Substituenten von einander unterscheiden.

Es handelte sich also zunächst darum, eine Versuchsanordnung ausfindig zu machen, die uns in den Stand setzt, die Intensität der Radiolumineszenz zu messen. — Es lag nahe, auch hier wieder, der größeren Objektivität wegen, die photographische Platte zu Hilfe zu nehmen. Auf diesem Wege, unter Verwendung einer photographischen Kamera, erhielt bereits Keding[1]) seine Aufnahmen von leuchtenden Photoanhydriden.

Dieses Verfahren hatte aber den großen Nachteil, daß die Linsen des Objektivs allein schon sehr kräftig lumineszierten und infolgedessen feinere Intensitätsdifferenzen, wie sie bei den wesentlich schwächer leuchtenden Fulgiden zu erwarten waren, auf der Platte verdeckten.

Ich versuchte deshalb zuerst, unter Ausschaltung irgendwelcher lumineszierender Hilfsmittel, wie Glas, Gelatine usw.

---

[1]) Inaug.-Diss., Leipzig 1907.

auf der photographischen Platte direkte Kontaktaufnahmen zu erhalten.

Ich legte dabei, um die α-Strahlen zurückzuhalten, auf das Radiumpräparat ein 1 mm starkes Aluminiumblech und umhüllte beides lichtdicht mit schwarzem Papier. Auf die Papierumhüllung kam dann der zu untersuchende Körper und über diesen direkt die photographische Platte zu liegen.

Aber auch dieser Weg führte nicht zum Ziele: denn es gelangten jetzt die unsichtbaren, aber photographisch wirksamen β- und γ-Strahlen des Radiums in den Bereich der lichtempfindlichen Schicht und schwärzten sie allein schon so stark, daß die wesentlich schwächere Sekundärstrahlung der Radiolumineszenz wiederum verdunkelt wurde.

Ich änderte deshalb die Versuchsanordnung dahin ab, daß ich die Lumineszenzstrahlen nicht in der Richtung der Radiumstrahlen, sondern seitlich unter einem Winkel betrachtete, wobei ich das Radiumpräparat in ein 5 mm dickes Bleirohr einschloß und das Emissionslicht des untersuchten Körpers durch ein zweites, zum ersten gebrochenes Bleirohr beobachten konnte. Dieses letztere trug auf seiner oberen Öffnung die Kassette für die Platte. Aber auch bei dieser Anordnung war der Einfluß der das Lichtfeld der Platte passierenden β- und γ-Strahlen immer noch groß genug, um wirklich meßbare Schwärzungsdifferenzen auf der Platte zu verdecken.

Ich sah daher von der objektiven Messung ab und entschloß mich zur Messung mit dem Auge, die allerdings, namentlich infolge des manchmal recht geringen Helligkeitsgrades der Sekundärstrahlung, unter großer Subjektivität leidet. Es stellte sich jedoch nach einiger Übung heraus, daß die Fehler nicht sehr groß waren und bei mehrere Wochen auseinanderliegenden Messungen nicht mehr als 2 mm betrugen.

Für die Messung der Lichtintensität mit dem Auge hat Kauffmann[1]) bereits eine brauchbare Versuchsanordnung mitgeteilt. Abweichend von ihm schaltete ich wiederum zwischen Radium und Substanz, und zwar als Substrat für die letztere, ein 1 mm starkes Aluminiumblech ein; denn wenn, wie Kauffmann sagt, das sehr geringe Leuchtvermögen mancher Stoffe lediglich auf die Wirkung der α-Strahlen zurückzuführen ist, so wollen wir, um vergleichbare Resultate zu erhalten, diese Strahlengattung vollständig aus unseren Betrachtungen ausschalten und nur die Lumineszenzerscheinungen untersuchen, die den β- und γ-Strahlen entsprechen.

[1]) Berl. Ber. **37**, 2946 f. (1904); Ann. Chem. **344**, 34.

Ich konstruierte mir also mittels eines Statives einen Apparat, mit dem ich imstande war, zwei parallel übereinander angeordnete Aluminiumbleche vertikal gegeneinander zu verschieben, wobei ich jedesmal die Entfernung in mm ablesen konnte. Das untere Blech trug das Radiumpräparat, das obere die zu untersuchende Substanz. Ich entfernte nun, von einer Stellung ausgehend, in der die das Radiumpräparat bedeckende Glimmerplatte die Unterseite des die Substanz tragenden Aluminiumbleches berührte, dieses letztere allmählich von dem Radiumpräparat. Ich stellte dann auf den Punkt ein, bei dem die Leuchterscheinung gerade verschwand und bestimmte in diesem Punkte die vertikale Entfernung der beiden Aluminiumbleche. Von drei Messungen wurde jedesmal der Mittelwert angenommen.

Der Apparat war so eingerichtet, daß ich bis auf eine Entfernung von 300 mm einstellen konnte: ich fand aber keinen Körper, der unterhalb 250 noch leuchtete: dieses war der auch von Kauffmann schon untersuchte Diäthylester der Hydrokollidindikarbonsäure.

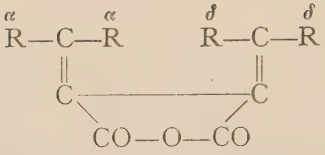
Ich verwendete zu den früheren Untersuchungen ein auch schon von Keding benutztes schwächeres Radiumpräparat, das mir in liebenswürdiger Weise von Herrn Professor Dr. Perthes aus der hiesigen Poliklinik zur Verfügung gestellt wurde. Das wesentlich stärkere, später und für alle Messungen verwandte Präparat, verdankte ich dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Herrn Geheimrat Professor Dr. Wiener. Ich möchte nicht unterlassen, an dieser Stelle den beiden Herren bestens zu danken.

Um einen Anhalt dafür zu haben, ob es sich um stark, schwach oder sehr schwach leuchtende Körper handelte, und um die gewonnenen Zahlen mit den von Kauffmann angegebenen vergleichen zu können, mußte ich zuerst die von diesem Forscher verwandten bekannten Körper mit dem mir zur Verfügung stehenden Radiumpräparat untersuchen.

Ich prüfte zu diesem Zwecke folgende Stoffe: Anthracen, Phenanthren, α- und β-Naphthylamin, Acenaphthen, p-Anisidin, Reten, Naphthalin und gelangte zu folgenden Werten (in mm):

Anthracen	190	Acenaphthen	55
Phenanthren	130	p-Anisidin	30
α-Naphthylamin	55	Reten	20
β-Naphthylamin	95	Naphthalin	10.

In derselben Weise untersuchte ich nun eine sehr große Anzahl von Fulgiden und Fulgensäuren. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden 1. Tabelle übersichtlich geordnet. Die vier Substituenten eines Fulgides



bezeichne ich wie früher[1]) mit α,α und δ,δ. In die entsprechenden Rubriken sind dann immer nur die Substituenten eingetragen. Die Zahlen geben die Maximalentfernung zwischen Versuchsobjekt und Radiumpräparat an, in der die Lumineszenz gerade eintritt, bezw. verschwindet. Auf die Lumineszenzfarbe wurde in den nachstehenden Untersuchungen nicht eingegangen. Da sich im Laufe der Untersuchungen fand, daß die Größe der Kristalle ein sehr wichtiger Faktor für den Wert der Radiolumineszenz ist, habe ich zur Vermeidung von Fehlern alle Substanzen vor der Untersuchung fein gepulvert. Das Zeichen o gibt an, daß keine Lumineszenz besteht. Die unausgefüllten Felder geben an, daß mir der entsprechende Körper nicht zur Verfügung stand.

1. Tabelle.

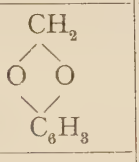
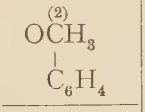
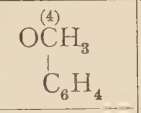
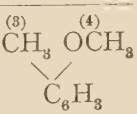
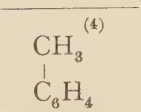
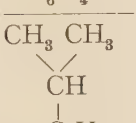
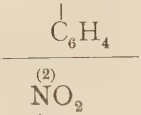
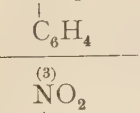
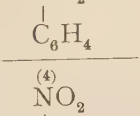
Radiolumineszenz der synthetischen Fulgide, ihrer Säuren und Salze.

	Nr.	α	α	δ	δ	Fulgid	Fulgensäure	Salze
I. Aliphatische Fulgide	1	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	13	17	
	2	CH_3 CH_3 \ / CH	H	CH_3	CH_3	10	23	
	3[2])	CH_3 | CH_2 | CH_2 | CH_2 | CH_2 | CH_2 |	H	CH_3	CH_3	7	18	

[1]) Diese Arbeit, S 12.

[2]) E. Wahl, Privatmitteilung; wegen der Literatur zu den übrigen Fulgiden vergl. die Fußnoten bei den entsprechenden Körpern im I. Kapitel: Spektroskopische Untersuchungen.

Fortsetzung der 1. Tabelle.

	Nr.	α	a	δ	δ	Fulgid	Fulgensäure	Salze
II. Mono-Arylfulgide.	4	C_6H_5	H	CH_3	CH_3	10	23	
	5	C_6H_5	CH_3	CH_3	CH_3	10	17	
	6		H	CH_3	CH_3	10	15	
	7		H	CH_3	CH_3	10	12	
	8		H	CH_3	CH_3	13	17	
	9		H	CH_3	CH_3	6	33	
	10		H	CH_3	CH_3	o	17	
	11		H	CH_3	CH_3	o	15	
	12		H	CH_3	CH_3	10	15	(Ba) 5
	13		H	CH_3	CH_3	6	10	(Ba) 5
	14		H	CH_3	CH_3	o	5	(Ba) 5

Fortsetzung der 1. Tabelle.

	Nr.	α	α	δ	δ	Fulgid	Fulgensäure	Salze
III. Di-Arylfulgide	15	C_6H_5	H	C_6H_5	H	o	10	(Na) 10 (Ba) 11 (Pip.) 22
	16		H	C_6H_5	H	o	o	
	17		H	C_6H_5	H	o	o	
	18		H		H	o	o	(Na) 10
	19		H		H	o	o	(Ba) 15
	20		H		H	o	o	
	21	C_6H_5	H	C_6H_5	CH_3	10	20	
	22		H	C_6H_5	CH_3	10	65	
	23		H		CH_3	o	o	
	24	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3	6	15	
	25	C_6H_4—	C_6H_4	CH_3	CH_3	9		

Fortsetzung der 1. Tabelle.

	Nr.	α	α	δ	δ	Fulgid	Fulgensäure	Salze
IV. Tri-Arylfulgide	26	C_6H_5	H	C_6H_5	C_6H_5	o	2	(Na) 10 (Ca) 4 (Pip.) 12
	27	$\overset{(4)}{Cl}$ | C_6H_4	H	C_6H_5	C_6H_5	o	10	(Na) 6 (Ba) 8
	28	$\overset{(4)}{CH_3}$ | C_6H_4	H	C_6H_5	C_6H_5	o	5	(Na) 5
	29	C_3H_7 | C_6H_4	H	C_6H_5	C_6H_5	o	3	(Na) 5 (Ba) 6
	30[1]	C_2H_5O | C_6H_4	H	C_6H	C_6H_5	o	13	
	31[2]	$\overset{(4)}{OCH_3}$ | C_6H_4	H	C_6H_5	C_6H_5	o	75	
	32	$\overset{(2)}{OCH_3}$ | C_6H_4	H	C_6H_5	C_6H_5	o	17	
	33	OCH_3 CH_3O \ / C_6H_3	H	C_6H_5	C_6H_5	o	22	(Na) 15 (K) 24
	34	CH_2 / \ O O \ / C_6H_3	H	C_6H_5	C_6H_5	o		
	35	$\overset{(2)}{NO_2}$ | C_6H_4	H	C_6H_5	C_6H_5	o	6	(Na) 3

[1]) Nettel, Inaug.-Diss., p. 27ff.
[2]) Ebenda, p. 20ff.

Fortsetzung der 1. Tabelle.

	Nr.	α	α	δ	δ	Fulgid	Fulgensäure	Salze
IV. Triarylfulgide.	36	$^{(3)}NO_2$ | C_6H_4	H	C_6H_5	C_6H_5	o	8	(Na) 5 (Pip.) 5
	37	$^{(4)}NO_2$ | C_6H_4	H	C_6H_5	C_6H_5	o	5	(Na) 2 (Pip.) 3
	38[1])	C_6H_5	H	C_6H_4—	C_6H_4	o	o	
V. Tetraarylfulgide	39	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	o		
	40	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_4—	C_6H_4	o	o	
VI. Furylfulgide	41[2])	C_4H_3 | O	H	CH_3	CH_3	10	13	
	42[3])	C_4H_3 | O	H	C_6H_5	C_6H_5		o	
	43[4])	C_4H_3 | O	H	C_4H_3 | O	H	o	7	(Na) 12

Diese Tabelle enthält fast alle bisher dargestellten Fulgide, nämlich 3 rein aliphatische, 11 Monoarylfulgide, 11 Diarylfulgide, 13 Triarylfulgide, 2 Tetraarylfulgide und 3 Furylfulgide. Von den meisten stand mir sowohl das Fulgid als auch die entsprechende Fulgensäure zur Verfügung. Außerdem habe ich auch, soweit sie vorhanden waren, eine Anzahl fulgensaure Salze untersucht, nämlich solche von Na, K, Ba, Ca und vom Piperidin.

---

[1]) Hennicke, Inaug.-Diss., p. 55ff.
[2]) Eckert, Inaug.-Diss., p. 52—54.
[3]) Ebenda, p. 48—52.
[4]) Ebenda, p. 46—48.

Betrachten wir die in die Tabelle eingetragenen Radiolumineszenzen, so ist ganz allgemein zu beobachten, daß eine sehr große Anzahl der untersuchten Körper, und zwar zum Teil recht intensiv, leuchten.

Daß stark entwickelte Körperfarbe schwächend auf die Sekundärstrahlung einwirkt, sehen wir bei den Fulgiden aufs neue bestätigt; mit zunehmender Vertiefung der Körperfarbe geht die Intensität der Strahlung zurück, um schließlich ganz zu verschwinden.

Bereits schwach farbige Fulgide zeigen ein mehr ins Grün und Gelb spielendes Emissionslicht; es ist deshalb wohl anzunehmen, daß die Farbe des Lumineszenzlichtes, je tiefer die Farbe des zu untersuchenden Körpers ist, immer weiter nach dem roten Ende des Spektrums wandert und dem Auge allmählich unsichtbar wird. Und es läßt sich weiter schließen, daß rote oder noch mehr blaue Körper, die ihren sonstigen Konstitutionsverhältnissen nach Emissionsfähigkeit vermuten lassen könnten, im Ultrarot lumineszieren.

Gehen wir nun auf die bei den 6 Reihen gewonnenen Kurven etwas genauer ein, so läßt sich ungefähr folgendes sagen:

Unter den rein aliphatischen Verbindungen lumineszieren sowohl Fulgide wie Fulgensäuren, letztere stärker, zum Teil sehr erheblich; so z. B. die Isopropyldimethylfulgensäure (2) mehr als zweimal so stark als ihr Anhydrid, die des Hexyldimethylfulgides (5) sogar nahezu dreimal so stark als das Anhydrid. Es müssen also bei der Aufspaltung des Anhydrids ganz bedeutende Energiemengen frei werden. Daraus, daß in den genannten Fällen beide Körper, sowohl Fulgid wie Fulgensäure, praktisch[1]) farblos sind, geht außerdem hervor, daß hier nicht Unterschiede in der Körperfarbe, sondern nur solche konstitutioneller Art die Strahlung beeinflussen. Und diese sind eben, wie schon früher entwickelt worden ist, die chinoiden Bindungen, deren Gegenwart beim Fulgid im Gegensatz zur Fulgensäure die Radiolumineszenz sehr schwächt.

Sehen wir nun weiter zu, wie die Dinge sich bei Einführung einer Phenylgruppe in den Fulgidkern gestalten. In der Monoarylreihe leuchten schon nicht mehr alle Fulgide; die Lumineszenz bleibt aus beim Cumyldimethyl-(11), beim p-Tolyldimethylfulgid (10) und beim p-Nitrophenyldimethylfulgid (14). Besonders das letztere ist sehr bedeutsam. Wie schon oben gesagt wurde, können wir annehmen, daß mit zunehmender Vertiefung der Körperfarbe, und diese geht ja mit der Ein-

[1]) Im streng optischen Sinne nicht; vgl. I, S. 28.

führung von Phenylgruppen parallel,[1]) die Lumineszenz abnimmt. Es ist also augenscheinlich, daß die Abnahme um so größer ist, je mehr lumineszenzschwächende Gruppen in den Kern eingeführt werden. Daß die Nitrogruppe ganz besonders zu diesen zu zählen ist, betont auch Kauffmann bereits. Solange diese Gruppe nun bei unsern Monoarylfulgiden sich in o- oder m-Stellung befindet, ist die Wirksamkeit des luminophoren Benzolkerns immer noch stark genug, um die Lumineszenz hervorzurufen. Erst bei Gegenwart einer p-Nitrogruppe bleibt die Lumineszenz gänzlich aus. Und dies steht wiederum vollkommen in Übereinstimmung mit unseren spektroskopischen Untersuchungen im sichtbaren Spektrum, wo wir die p-Nitrogruppe als ganz besonders stark bathochrom kennen lernten.

Im übrigen leuchten natürlich auch in der Monoarylreihe die Fulgensäuren stärker als die Fulgide. So leuchtet auch die Säure des Cumyldimethylfulgides, obwohl das entsprechende Fulgid überhaupt nicht lumineszient; das gleiche gilt von der Säure des schon genannten p-Nitrophenyldimethylfulgides.

Die schwächende Wirkung der Nitrogruppe prägt sich auch deutlich in den Salzen aus, die noch schwächer leuchten, als die Anhydride; obwohl wir später finden werden, daß die Salze stärker als die Fulgide, ja z. T. sogar stärker als die Fulgensäuren erregt werden.

Unter den Fulgiden der Diarylreihe läßt die Intensität der Radiolumineszenz schon stark nach; von den 13 untersuchten leuchten nur noch 4, und zwar sind dies sämtlich solche mit aliphatisch gebundenen Methylgruppen. Diese Erscheinung führt unbedingt zu der Annahme, daß die Gegenwart derartiger Gruppen den chinoiden Bindungen mit den Phenylgruppen ein sehr kräftiges Gegengewicht bildet. Als Durchschnittswert für die Intensität der Radiolumineszenz ergibt sich bei den beiden schon besprochenen Reihen ungefähr 10. Auch von den Diarylfulgensäuren leuchten nur die den lumineszierenden Fulgiden entsprechenden, und zwar zum Teil mit außergewöhnlicher Intensität; so kommt der Piperonylmethylphenylfulgensäure (22) sogar der Wert 65 zu.

Die Leuchtintensität der Salze ist etwas größer als die der entsprechenden Fulgensäure; es scheint die Intensität sich zu steigern in folgender Reihenfolge: Na → Ba → Piperidin.

Von den Fulgiden der Triarylreihe leuchtet kein einziges mehr. Dagegen werden die Säuren auffallenderweise, bis auf

[1]) Vgl. I: Spektroskopische Untersuchungen.

eine einzige, alle erregt, wiederum mit einer durchschnittlichen Intensität von 10. Einen ganz auffallend hohen Wert liefert die Säure des p-Methoxydiphenylfulgides (31) mit 75. Normalerweise kommen den Nitroverbindungen auch in dieser Reihe nur niedrige Werte zu. o-:6 (35), m-:8 (36), p-:5 (37). Die Übereinstimmung mit den bathochromen Eigenschaften dieser Gruppen ist eine vollkommene. Bei den Absorptionsuntersuchungen im sichtbaren Spektrum fanden wir einen steigenden bathochromen Einfluß von m—→o—→p. Dem entspricht bei der Erregbarkeit durch Radiumstrahlen eine Lumineszenzsteigerung in umgekehrter Richtung.

Unter den Salzen leuchten einige (26 und 33) kräftiger als die entsprechenden Säuren; die übrigen etwas geringer; der Durchschnittswert ist ungefähr 6. Auffallend ist der hohe Wert (24) für das Kaliumsalz des Dimethoxyphenyldiphenylfulgides (33).

Die Körper der Tetraarylreihe leuchten nicht mehr, weder Fulgide noch Fulgensäuren.

Unter den 3 Furylfulgiden leuchtet wiederum nur dasjenige mit aliphatisch gebundenen Methylgruppen (41); etwas stärker normalerweise die Säure. Vom Difurylfulgid (43) leuchtet dagegen nur die Säure. Von diesem Körper ist auch ein relativ stark leuchtendes Natriumsalz untersucht worden. Sein Intensitätswert beträgt 12.

Es war natürlich auch hier von Interesse, die schon aus den spektroskopischen Untersuchungen bekannten stereoisomeren, durch Lichtumlagerung entstandenen, Allofulgide[1]) auf ihre Lumineszenzfähigkeit zu prüfen. Allerdings standen mir für diese Zwecke nur ganz wenige Körper von der genügenden Reinheit zur Verfügung. Die folgende 2. Tabelle gibt über diese Untersuchungen Rechenschaft.

2. Tabelle.

Radiolumineszenz stereoisomerer Fulgide.

Nr.	Lumineszenz-Intensitäten der Fulgide	Lumineszenz-Intensitäten der Allofulgide
5	10	8
6	10	13
18	o	o
20	o	o
34	o	o
35	o	o

[1]) vgl. S. 21 ff. dieser Abhandlung.

Es sind Nr. 5 und 6 Monoaryl-, Nr. 18 und 20 Di- und Nr. 34 und 35 Triarylfulgide. Aus dem geringen Material lassen sich natürlich allgemein gültige Schlußfolgerungen nicht ziehen. Immerhin ist zu erkennen, daß die Lumineszenz nur besteht bei Gegenwart einer einzigen Phenylgruppe; die Intensitäten der Lumineszenz sind annähernd gleich für stereoisomere Fulgide. Bei Einführung weiterer hört die Erregbarkeit durch Radiumstrahlen auf.

Schon früher war es bekannt,[1]) daß die Photoanhydride[2]) der Fulgide durch Radiumstrahlen erregt werden. Keding hat darüber bereits Untersuchungen angestellt, die aber auf einer anderen Versuchsanordnung beruhten,[3]) und vor allem keine Messungen der Intensitätswerte ermöglichten.

Ich habe nun alle aus der Sammlung des Herrn Professor Dr. Stobbe stammenden Photoanhydride (Naphthalin-2,3-dikarbonsäureanhydride, Dihydronaphthalin-2,3-dikarbonsäureanhydride, ferner auch einige Tetrahydronaphtalin-2,3dikarbonsäureanhydride) nach der von mir gewählten Versuchsanordnung untersucht, und bin dabei zu den in der 3. Tabelle (S. 70—73) mitgeteilten Werten gekommen.

Die als „stabil" bezeichneten Photoanhydride sind solche, welche durch Licht nicht weiter verändert werden; die als „labil" bezeichneten sind solche, welche durch Licht und Sauerstoff in stabile Photoanhydride umgewandelt werden.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, lumineszieren diese Körper sämtlich, und zwar größtenteils mit außerordentlicher Intensität. Die Werte sind höher als für die meisten bisher besprochenen Körper. Unter den Photoanhydriden wiederum zeigen die wahren Naphthalinderivate eine größere Erregbarkeit, als die Tetra- und Dihydronaphthalinderivate.

Eine Ausnahme machen nur die wahren Naphthalinderivate des Triphenyl- (26) und des o-Methoxydiphenylfulgides (32). Es bleibt jedoch späteren Untersuchungen vorbehalten, hier das Vorhandensein ultravioletter Lumineszenz nachzuweisen. Besondere Erwähnung verdient noch der ganz außerordentlich hohe Intensitätswert für das labile Photoanhydrid des zuletzt genannten Fulgides.

Wo wir es mit zwei verschiedenfarbigen stereoisomeren Naphthalinderivaten zu tun haben, zeigt das hellerfarbige bezw. farblose Isomere die stärkere Lumineszenz; ein Beispiel dafür sind die beiden Dihydronaphthalinderivate des Tetraphenyl-

[1]) Keding, Inaug.-Diss., Leipzig 1907.
[2]) Vgl. S. 57 dieser Abhandlung.
[3]) Ebenda.

fulgides. Zahlenmäßige Beziehungen zwischen der Intensität und etwa der Zahl der Arylgruppen ließen sich in dieser Gruppe von Verbindungen nicht feststellen.

Bei der Umwandlung des stabilen Photoanhydrids des Diphenylfulgides in den entsprechenden Ester wächst augenscheinlich die Lumineszenz noch ganz bedeutend; wir kommen zu dem bedeutenden Wert 125. Auch die entsprechenden Salze zeigen eine im Verhältnis zu allen anderen von mir hier untersuchten Salzen abweichende große Erregbarkeit. Ich erhielt die Zahlen 18 für Ba, 27 für Na, 30 für Piperidin.

Fragen wir uns nun nach den konstitutiven Einflüssen, die für das Zustandekommen der allgemeinen großen Lumineszenz der Photoanhydride maßgebend sind, so müssen wir ohne weiteres der erfolgten Annellierung von 2 Benzolringen zum Naphthalinkern die größte Bedeutung zuweisen. — Auch hier sehen wir wieder, daß bei der Umwandlung des chinoiden Fulgidkernes in ein rein aromatisches Radikal die Lumineszenzwerte steigen.

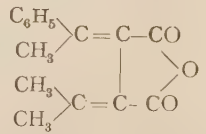
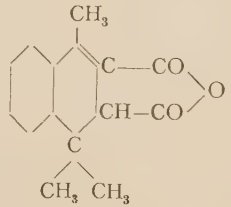
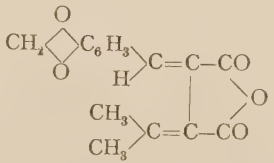
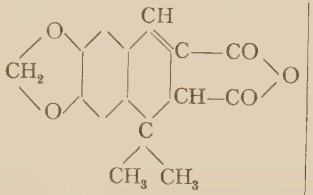
Der Einfluß, den die am Naphthalinrest hängenden Arylgruppen auf die Intensität der Lumineszenz ausüben, ist je nach der Zusammensetzung der Aryle verschieden.

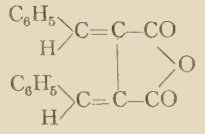
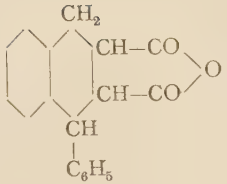
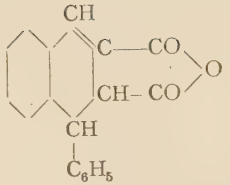
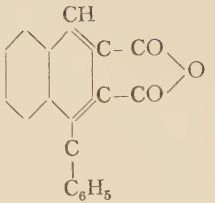
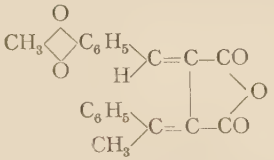
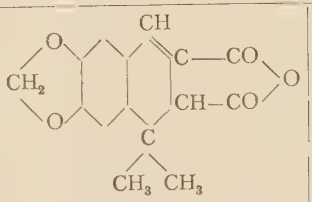
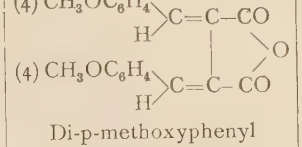
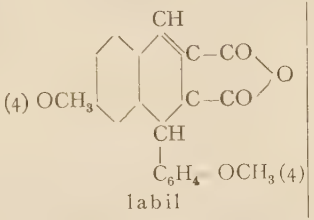
Fassen wir alle in den vorliegenden Kapiteln gewonnenen Resultate kurz zusammen, so fällt uns zunächst die allgemein den Fulgiden und ihren Derivaten eigene Lumineszenz auf, deren Intensität außerordentlich hohe Werte erreicht. Wenn wir sie nach der Kauffmannschen Skala betrachten, so müssen wir die Fulgide und ihre Derivate teils als stark, teils als sehr stark radiolumineszente Körper bezeichnen. Dabei kommen wir auch hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen Radiolumineszenz und Konstitution zu großen Übereinstimmungen mit Kauffmann. Dies trifft zu für die starke Wirkungsfähigkeit der Äthylengruppen, für den hemmenden Einfluß von chinoiden Bindungen, besonders auch von Nitrogruppen.

Der Zuwachs der Intensität bei Annellierung zum Naphthalinring ist so bedeutend, daß uns in den Intensitätswerten der Radiolumineszenz geradezu ein diagnostisches Hilfsmittel vorliegt, um zu entscheiden, ob wir es mit einem Fulgid oder einem Photoanhydrid zu tun haben. In den Naphthalinderivaten haben wir es mit Körpern zu tun, die zum Teil intensiver leuchten als alle bisher untersuchten Verbindungen.

3. Tabelle.

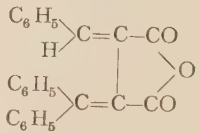
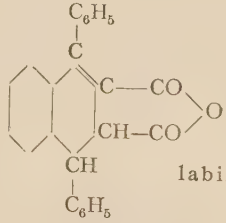
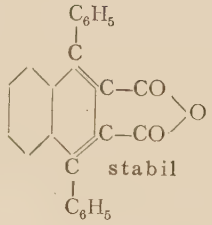
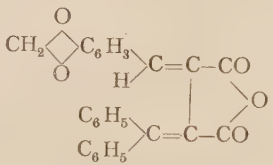
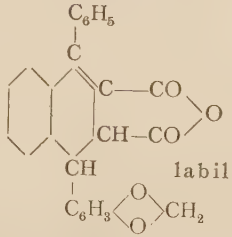
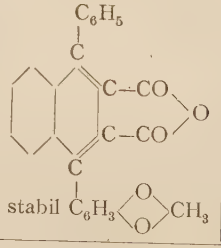
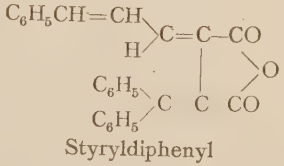
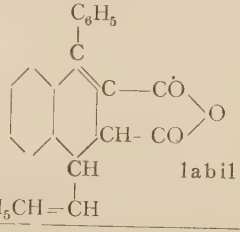
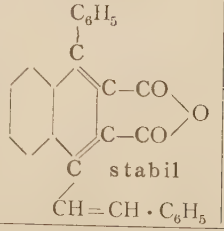
Radiolumineszenz der Photoanhydride von Fulgiden.

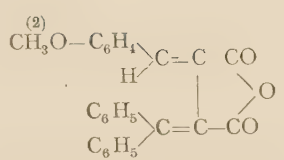
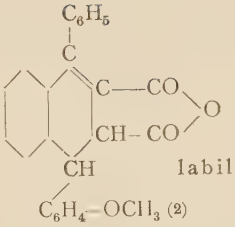
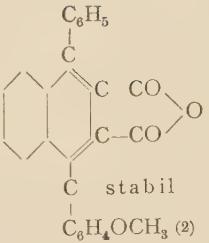
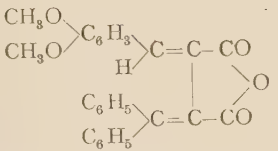
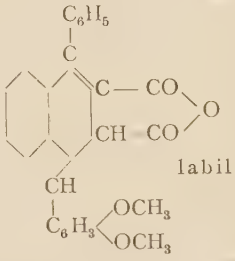
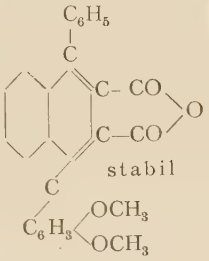
Nr.	Fulgide [1])	Tetrahydronaphtalinderivate	mm	Dihydronaphtalinderivate	mm	Wahres Naphtalinderivat	mm
				I. Mono-Aryle.			
1.	 Trimethylphenyl			 stabil	38		
2.	 Piperonyldimethyl			 stabil	66		

3.	 α-δ-Diphenyl		33	 labil	38	 stabil	63
4.	 Piperonylmethylphenyl			 stabil	32		
5.	 Di-p-methoxyphenyl			 labil	7		

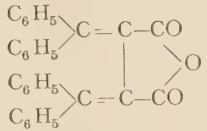
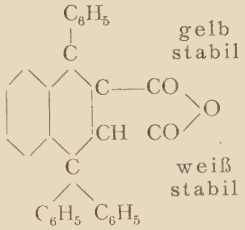
[1]) Die Formel der synthetischen Fulgide, aus denen die Photoanhydride entstehen.

Fortsetzung der 3. Tabelle.

Nr.	Fulgide	Tetrahydronaphtalinderivate	mm	Dihydronaphtalinderivate	mm	Wahres Naphtalinderivat	mm
				III. Tri-Aryle.			
6.	 Triphenyl			 labil	106	 stabil	26
7.	 Piperonyldiphenyl			 labil	13	 stabil	58
8.	 Styryldiphenyl			 labil	13	 stabil	60

9.	 o-Methoxyphenyldiphenyl	 labil	123	 stabil	78
10.	 Dimethoxyphenyldiphenyl	 labil	28	 stabil	65

IV. Tetra-Aryle.

11.	 Tetraphenyl	 gelb stabil weiß stabil	17 25		

III. Färbung von Geweben mit Fulgiden.

Das Bestreben, für den Vorgang der Färbung von Geweben eine Theorie aufzustellen, ist viel jünger als die Färberei selbst. Während die letztere sicher schon von den Phöniziern und wahrscheinlich noch früher von den ostasiatischen Völkern ausgeübt wurde, kennen wir erst aus dem 17. Jahrhundert die ersten Versuche, eine Erklärung zu geben für die wechselnde Affinität eines Farbstoffes zu den verschiedenen Faserarten. Dufay[1]) und später Hellot[2]) erklärten dieses Phänomen durch die verschiedene Porengröße der einzelnen Fasern. Demnach sind die Wollfasern imstande, die größeren und meisten Farbstoffpartikelchen aufzunehmen, Seide kann zufolge der Kleinheit ihrer Poren nur geringe Farbstoffmengen festhalten; die Baumwoll- wie die meisten anderen Pflanzenfasern eignen sich überhaupt nicht sehr zur Farbstoffaufnahme.

Als einen rein mechanischen Vorgang bezeichnet auch Crum[3]) den Färbeprozeß. Er versuchte den außerordentlich komplizierten und bis heute viel umstrittenen Punkt der Fixierung einfach als eine Funktion der Dauer des einwirkenden Bades zu erklären.

Sehr bald kam man indes zu der Überzeugung, daß die Dinge nicht so einfach lagen, und verfiel zunächst in das andere Extrem, das Färben als einen rein chemischen Prozeß zu deuten. Runge[4]) nahm eine Baumwollsäure und demzufolge eine regelrechte Salzbildung zwischen dieser und den basischen Bestandteilen des Farbstoffes an. Zu ähnlichen Resultaten kam hinsichtlich der Tierfaser Schützenberger.[5])

[1]) Dufay, Observations physiques sur le mélange de quelques couleurs dans la teinture. Memoire de l'Academie royale 1737; zitiert nach Schwalbe, „Neuere Färbetheorieen" Stuttgart 1907, p. 2.

[2]) Hellot, L'art de la teinture des laines et des étoffes de laine en grand et en petit teint., Paris, 1876; zitiert nach Schwalbe, p. 2.

[3]) W. Crum, Bull. Mullhouse **34,** 385 (1864); J. pr. Chem. **50,** 125 (1850), zitiert nach Schwalbe, p. 4.

[4]) Farbenchemie (1832, 1845); zitiert nach Schwalbe, p. 5.

[5]) P. Schützenberger, Die Farbstoffe, Berlin 1873, I, 176—182; zitiert nach Schwalbe, p. 5.

Alle diese älteren Versuche befaßten sich fast ausschließlich mit der Erklärung der Beizfärberei. Man schrieb dabei dem Beizen wie Alaun, Tannin u. a. die Fähigkeit zu, die Faser aufzuschließen und zur Aufnahme des Farbstoffes geeignet zu machen. Zugleich halten dann diese Beizen den Farbstoff wie eine Art Kitt fest oder bilden einen Farblack mit ihm, der nunmehr im Farbmedium, d. h. dem Lösungsmittel des ursprünglichen Farbstoffes, unlöslich ist.

Eine wesentlich andere Richtung bekamen die Forschungen durch Einführung der substantiven Teerfarbstoffe, d. h. solcher, die ohne vorherige Beize auf die Faser gehen und nachher trotzdem durch Waschen nicht mehr oder doch nur teilweise entfernt werden können.

Man schrieb nunmehr der Faser bei diesen Farben selbst die Eigenschaften einer Beize zu und näherte sich von neuem der Definition des Färbevorgangs als eines chemischen. Schützenberger stellte sogar eine Formel für die Wolle auf, wonach sie als Amidosäure charakterisiert war. Weber[1]) nahm an, daß bei sauren Farbstoffen der Säurerest an den Amidorest der Wolle sich anlagert und glaubte sogar die Überfärbung saurer Wollfärbungen mit basischen Farbstoffen durch weitere Absättigung der Karbonylgruppe der Wolle erklären zu können. Entgegengesetzte Ansichten, wie sie z. B. Gillet[2]) verfocht, der glaubte, daß die sauren Farbstoffe mit ihren basischen Bestandteilen an der Säuregruppe der Wolle haften und die Amidogruppe der Wolle durch die dem Farbbade zugesetzten Säuren abgebunden werde, fanden wenig Anklang.

Dagegen wurden sehr bald die Anschauungen anderer Forscher bekannt, die eine ganz andere Richtung einschlugen. Nach den Untersuchungen von v. Georgievics, Biltz, Krafft u. a. ist der Färbevorgang wesentlich eine Adsorptionserscheinung; sie erkennen auch die Bedeutung an, die dabei das zuerst von Zacharias betonte Vermögen der meisten Farbstoffe und der Faserarten, kolloidale Lösungen zu bilden, spielt. Die Färberei wird dadurch gewissermaßen als eine Vereinigung von mechanischen und chemischen Vorgängen hingestellt. Daß wir in den Adhäsions- und Absorptionserscheinungen einen vollständigen Übergang von mechanischen zu chemischen Vorgängen verfolgen können, erwähnt auch Ostwald.[3])

[1]) Weber, Lehnes Färberzeitung 1893—94, 163 ff.
[2]) Gillet, Rev. mat. 1899[3], 157—164, 1900, 307.
[3]) Schwalbe, p. 116.

Durch die Beobachtungen namentlich von Biltz wurde auch die Theorie der starren Lösung nach Witt[1]) modifiziert. Allerdings gibt auch Witt schon zu, daß seine starren Lösungen Verwandtschaft mit chemischen Verbindungen haben.

Als Resultat der verschiedenen Theorien kann man schließlich annehmen, daß die Adhäsion eines Farbstoffes für alle Fasern gleich ist, daß dagegen die Absorption und damit die Echtheit einer Färbung abhängig ist von der chemischen Natur der Faser und der chemischen Natur des Farbstoffes. — So fand Reisse[2]) die Aufnahme eines sauren Farbstoffes in Übereinstimmung mit der Azidität der Faser. So erklärte er das Haften und Aufziehen saurer Farbstoffe auf Wolle durch den schwach sauren Charakter dieser Faser, sodaß umgekehrt basische Farben am günstigsten auf die stark saure Seidenfaser gehen.

Trotzdem wurde bei all' diesen Untersuchungen keine wirklich befriedigende Erklärung gefunden für die Erscheinung, daß manche Farbstoffe zu gewissen Faserarten eine außerordentlich große Affinität zeigen und bei Waschproben quantitativ auf der Faser bleiben; mit einem Wort: es fehlte an einer Theorie für die Waschechtheit eines Farbstoffes.

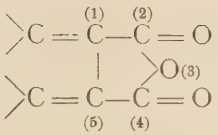
Dieser Erscheinung wurden am ersten die Forscher gerecht, die in dem Färbevorgang eine chemische Bindung nach Art einer Salzbildung vermuteten. Besonders Binz und Schröter[3]) machten darauf aufmerksam, daß strukturchemische Eigenschaften der Farbstoffe von wesentlichem Einfluß seien. Unter den strukturell für die Echtheit eines Farbstoffes günstigen Bedingungen erkannten sie als besonders wichtig die chinoide Bindung, weil sie der Ansicht waren, daß Farbstoffe mit derartigen Bindungen sich fester an die Faserzellen anhaften könnten. Das Endprodukt derartiger Prozesse sind nach Binz und Schröter chinhydronartige Körper.

Zu dem gleichen Resultat kam Rupe[4]) bei der Untersuchung der Methinammoniumbasen. Erdmann[5]) schrieb den substantiven Charakter mancher Farbstoffe, z. B. der Benzidinfarben, gegenüber der Pflanzenfaser gleichfalls dem chinoiden Charakter der Farbstoffe zu.

Wenn diese letzten Beobachtungen richtig sind, dann war zu erwarten, daß auch die Fulgide infolge ihres chinoiden Charakters[6]):

---

[1]) Witt, Lehnes Färberzeitung 1890/91 (1—4).
[2]) Reisse, Lehnes Färberzeitung 1894/95, 330 ff.
[3]) Berl. Ber. **35,** 4225/29 (1902).
[4]) Schwalbe, p. 26.
[5]) Erdmann, Chem. Ind., 1896, 6.
[6]) Ann. Chem. **349,** 362.



$1 \cdot 2$
$4 \cdot 5$ } orthochinoid
$5 \cdot 1$

günstige Farbstoffeigenschaften zeigen würden.

Eine Hauptschwierigkeit, die Fulgide zum Färben der Fasern zu verwenden, bestand darin, ein passendes Medium für die Farbflotte zu finden. Die organischen Solventien der Fulgide, wie Aceton oder Benzol, eigneten sich ihres niedrigen Siedepunktes wegen, der namentlich für Wollfärbungen sehr nachteilig wirken würde, nicht.

In Wasser oder verdünnten Säuren sind die Fulgide vollkommen unlöslich. Auch ein Versuch, Färbungen nach dem in der Technik geübten Verfahren mit Alizarinfarben in Pasten- oder Teigform vorzunehmen, schlug fehl.

Dagegen führte ein anderes Verfahren überraschend schnell zum Ziele.

Schon seit einer Reihe von Jahren war auf die Fähigkeit vieler Farbstoffe hingewiesen worden, Kolloidallösungen zu bilden. Zacharias hatte 1901 zunächst diese Behauptung aufgestellt, ohne sie indes experimentell zu beweisen. Dies geschah später durch die Untersuchungen von Biltz.[1]) Biltz wies weiter nach, daß auch der tierischen Faser die Fähigkeit eigen ist, Kolloidalcharakter anzunehmen, und daß sie erst in diesem Zustand, der bei erhöhter Temperatur eintritt, den gleichfalls kolloidalen Farbstoff so aufzunehmen imstande ist, daß eine echte Färbung entsteht. Diese Färbetheorie ist auch heute noch eine der am meisten verbreiteten.

Eine wässrige Suspension, die ähnlich wie eine kolloidale Lösung wirken kann, wurde nun von den Fulgiden in der Weise hergestellt, daß eine $2\,\%$ige, d. h. ziemlich gesättigte Lösung der Fulgide in Aceton, bezw. die zu einer Ausfärbung nötige Menge, mit Wasser von ca. 100° übergossen wurde. Dadurch fand eine so feine Verteilung des Farbstoffes im Wasser statt, daß ein Zusammenballen der einzelnen Teilchen ausgeschlossen war. Daß wirklich solche suspendierte Teilchen vorhanden sind und daß es sich hierbei nicht lediglich um

[1]) Berl. Ber. **37**, 1773 (1904); **38**, 184—187 (1905).

eine kolloidale Lösung handelt, konnte durch Betrachtung der Flüssigkeit mit einer Lupe sicher nachgewiesen werden.

Nunmehr handelte es sich noch darum, eine geeignete Färbemethode ausfindig zu machen. Nach ihrem chemischen Charakter als Anhydride von Dikarbonsäuren waren die Fulgide als „saure Farbstoffe“ im Sinne der Färbeindustrie aufzufassen. Als Fasersorten wurden Wolle, Baumwolle, Halbwolle und Seide in Aussicht genommen; ferner ungeleimtes, geleimtes und Holzfaserpapier. Indes wurden die drei zuletzt genannten Materialien nicht eigentlich gefärbt, sondern nur einige Augenblicke mit einer Acetonlösung der Fulgide getränkt.

Zur Auffindung eines geeigneten Färbeverfahrens für die vier ersten Faserarten wurden die von Bayer[1]) in Elberfeld angegebenen Methoden für saure Farbstoffe einer Prüfung unterzogen. Nach vielfachen Versuchen wurde zunächst

Wolle

unter den folgenden Bedingungen gefärbt, denen im wesentlichen Bayers Angaben (loc. cit. Nr. 82, p. 83) zugrunde liegen.

Verwendet wurde gebleichtes Wollgarn, das zunächst einem Reinigungsprozeß unterworfen wurde in einem 48—50° warmen Bade, dem 2% Seife und 10% Soda zugesetzt waren. In diesem Bade wurde die Wolle 5 Minuten umgezogen, darauf in lauwarmem Wasser mit wenig Ammoniak gewaschen und zuletzt in reinem kalten Wasser nachgespült.

Das Färbegefäß wurde in folgender Weise beschickt. Zunächst wurden 10% Glaubersalz und 3% Schwefelsäure (63° Bé.) eingegeben, dann die genau abpipettierte Menge Fulgidacetonlösung zugefügt. Danach wurde die Flotte mit ca. 100° warmem Wasser aufgefüllt und stehen gelassen, bis es auf 40—50° abgekühlt war. Dann ging ich mit der Wolle ein, erhitzte langsam auf 100°, zog gut um, und färbte ½ Stunde bei dieser Temperatur. Zuletzt muß noch 3 Minuten in lauwarmem Wasser gespült und abgequetscht werden.

Der Farbstoff zog außerordentlich rasch und gleichmäßig auf die Faser. Die Farbstoffpartikelchen, die vorher mit der Lupe zu erkennen waren, hatten die Faser vollkommen gleichmäßig, fleckenlos und leuchtend ausgefärbt, eine Tatsache, die nicht anders als durch eine voraufgegangene Lösung der Farbstoffpartikeln erklärt werden kann. Die Flotte zog vollständig aus. Es wurden 2- und 4%ige Ausfärbungen hergestellt, die sich nur wenig in der Nuance unterschieden. Je 1 g Fasergarn wurde verarbeitet.

[1]) Bayer, Anwendung und Rezepte usw.

Prüfungen auf Waschechtheit nach Lehne[1]) ergaben, daß die Farbnuance sich nur wenig veränderte und mitgewaschene Wolle sich nicht anfärbte.

Von der Lichtechtheit soll am Schluß gesprochen werden.

Gefärbt in der angegebenen Weise wurde mit folgenden 5 Fulgiden:

1. α,δ-Diphenylfulgid: leuchtend zitronengelb;
2. α-Phenyl-$\delta\delta$-diphenylfulgid: leuchtend orange;
3. α-Piperonyl-$\delta\delta$-diphenylfulgid: dunkelorange;
4. α-Paranitrophenyl-$\delta\delta$-diphenylfulgid: leuchtend dunkelzitronengelb;
5. Bisdiphenylenfulgid: stumpf rotblau.

Die Färbungen 1—4 zeichneten sich durch einen auffallenden Glanz aus.

Auch Nachchromierungen auf Wolle wurden ausgeführt.[2]) Bei diesen wurde nach $^1/_4$stündigem Kochen $^1/_2$ % chromsaures Kali in wässriger Lösung zugesetzt und darauf noch eine weitere halbe Stunde bei Siedetemperatur gefärbt. Die Färbungen erhielten dadurch einen Stich nach orange (die gelben), nach olive (die orangefarbenen), nach dunkelbraun endlich der rotblaue. Die nach dieser Vorschrift hergestellten Nachchromierungen waren zwar sehr lichtecht, hatten aber ihren Glanz zum großen Teil eingebüßt.

Für Ausfärbungen auf

Baumwolle

wurden gleichfalls die oben genannten fünf Fulgide herangezogen, und zwar erwies sich das folgende Verfahren als das günstigste:[3])

Die Baumwolle (ungebleichtes Streichgarn) wurde zunächst, um sie von organischen Verunreinigungen zu befreien, in ein siedend heißes Bad mit 5 % Seife und 10 % krist. Glaubersalz eingegeben, mehrere Male darin umgezogen, darin erkalten gelassen und zuletzt in kaltem Wasser nachgespült. In das Färbegefäß wird zuerst 5 % Alaun gegeben und die abpipettierte Menge Acetonlösung zugefügt. Dann wird mit siedendem Wasser aufgefüllt, und die Baumwolle sofort eingegeben. Nunmehr wird bis zum Erkalten umgezogen und abgequetscht, jedoch nicht gespült.

Die erzielten, ebenfalls 2- und 4 %igen Färbungen hatten weder den gleichen Glanz noch die gleiche Waschechtheit

[1]) A. Lehne, Künstliche organische Farbstoffe, Berlin 1899.
[2]) Bayer, loc. cit. Nr. 106.
[3]) Bayer, loc. cit. Nr. 80.

wie die Wollfärbungen, und waren auch heller als diese; die Flotte zog nicht ganz aus.

Die Seidenfärbung gestaltete sich folgendermaßen:[1]) Verwendet wurde die Rohseide des Handels als Garn. Die Seide wurde zuerst durch 5 Minuten langes Umziehen in einem 35° warmen 5%igen Glaubersalzbade gereinigt.

Das Färbebad bestand zu einem Teil aus Bastseifenlösung. Verdünnte Schwefelsäure wird tropfenweise zugesetzt, bis kein Aufschäumen mehr erfolgt, und dann mit 40° warmem Wasser aufgefüllt. Nunmehr wird die Seide eingegeben, einige Male umgezogen, wieder herausgenommen, die ganze Flotte rasch auf 90° erhitzt und über die in einem zweiten Gefäß befindliche, abpipettierte Fulgidlösung gegossen. Diese letztere Maßregel ist notwendig, weil die Verteilung des Farbstoffes in der Flotte eine um so feinere ist, je höher man die Temperatur des zugesetzten Wassers wählt. Nachdem die Flotte wieder bis auf 40—50° abgekühlt ist, wird die Seide eingegeben, langsam auf 90° erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gefärbt. Darauf wird abgequetscht, 3 Minuten in einem 5%igen Essigsäurebad aviviert und kurz gespült.

Die Färbungen sind zwar noch heller als auf Baumwolle, besitzen aber den Glanz der Wollfärbungen; Bisdiphenylenfulgid färbt rosabläulich. Die Waschechtheit ist nicht sehr groß. Die Flotte zog nur zum Teil aus.

Das Färben auf Halbwolle schließt sich dem für die Wolle ermittelten an. Die Zusätze zur Flotte bestehen aus 15% Chlornatrium und 20% Essigsäure. Nach einstündigem Färben bei 100° wird abgequetscht. Die Gleichmäßigkeit der Halbwollfärbungen ließ zu wünschen übrig, d. h. die Wollfäden zeigten eine tiefere Färbung. Es läßt sich dies wohl dadurch erklären, daß die Baumwolle nur imstande ist, eine gewisse Menge Farbstoff, und zwar eine geringere als die Wolle, aufzunehmen; der in der Flotte verbleibende Rest wird noch von der Wolle absorbiert, wie die Tierfaser ja überhaupt eine viel größere Affinität zum Farbstoffe zeigt. Die Flotte zog ganz aus, wodurch obige Annahme bestätigt wird. Wir sehen also von neuem die schon häufig gemachte Erfahrung bestätigt, daß saure Farbstoffe besser auf Wolle als auf Seide gehen, während die Pflanzenfaser nur eine geringe Aufnahmefähigkeit zeigt.

Die außerordentlich günstigen Erfolge mit den in der Flotte suspendierten Fulgiden, die hierdurch erwiesene Tat-

---

[1]) Bayer, loc. cit. Nr. 160.

sache, in Wasser absolut unlösliche Farbstoffe der Flotte in einer Form mitzuteilen, in der sie rapid und gleichmäßig auf die Faser ziehen, legte die Versuche nahe, auch andere, in der Technik bekannte, wasserunlösliche Farbstoffe auf diese Weise zum Färben zu verwenden. Hierzu wurden eine Reihe Alizarinfarben, die in der Färberei als Pasten oder Teige bekannt sind und nach einem sehr umständlichen Verfahren auf die Faser gebracht werden, untersucht. Derartige Versuche mußten sich natürlich auf Farbstoffe beschränken, die in mit Wasser mischbaren organischen Solventien, wie Alkohol, Aceton u. a., löslich sind. Gefärbt wurde ungebeizte Wolle in einem 4 %igen Schwefelsäurebade. Die feine Verteilung der Farbstoffe in der Flotte wurde auf die gleiche Weise erstrebt und erreicht wie bei den Fulgiden. Es wurde gefärbt mit:

Farbstoff:	Erzielte Nuance:
1. Wollgelb [B][1])	orange
2. Alizarinorange N[M][2])	braunrot
3. Cöruleïn i. P. [By][3])	graugrün.

Die Ausfärbungen waren sehr gleichmäßig, aber ziemlich stumpf. Licht- und Waschechtheit wurden für die drei letztgenannten Farbstoffe nicht weiter geprüft.

Dagegen war es notwendig, die Fulgidausfärbungen auf den Gespinst- und Papierfasern bezüglich ihres Verhaltens gegen Licht zu untersuchen, nachdem Stobbe schon seit einer Reihe von Jahren gezeigt hatte, daß die Fulgidfarbstoffe selbst bei der Belichtung zwei total verschiedene Zustandsänderungen erfahren, nämlich „vorübergehende“ und „dauernde“[4]). Mit der ersteren ist immer eine Farbenvertiefung verbunden; der entstandene dunkle Körper ist chemisch identisch mit dem Ausgangskörper und verwandelt sich nach dem Aufhören der Belichtung in diesen zurück (umkehrbare Lichtreaktion, Phototropieerscheinung).

Die dauernden Zustandsänderungen führen entweder zu heller- oder auch dunklerfarbigen, vom Ausgangskörper chemisch verschiedenen Verbindungen, die sich weder spontan noch auf andere Weise in das ursprüngliche Fulgid zurückverwandeln. Je nach der Stärke der Lichtquelle und der Dauer der Belichtung findet also entweder direkt eine zunehmende Farb-

[1]) G. Schultz und P. Julius, Tabellarische Übersicht der künstl. organ. Farbstoffe, Nr. 20.
[2]) Ebenda, Nr. 525.
[3]) Ebenda, Nr. 502.
[4]) Stobbe, Berl. Ber. **37**, 2236 (1904); Stobbe und Härtel, Ann. Chem. **359**, 1—48 (1908).

aufhellung statt, die schließlich zu den farblosen Photoanhydriden führt, oder es bildet sich zunächst ein dunkles Photoanhydrid, welches dann allmählich in die farblosen Photoanhydride übergeht.

Die Belichtungsversuche mit den Fulgidausfärbungen wurden in folgender Weise ausgeführt:

Von den Ausfärbungen auf Wolle, Baumwolle und Seide wurden je einige Garnsträhne, von den drei Papiersorten, ungeleimtes, geleimtes und Holzfaserpapier, je ein ca. 10 cm langer Streifen, und von einer erstarrten Lösung des Farbstoffes in Collodium, sowie von dem feingepulverten Fulgid selbst je eine Probe zwischen zwei Glasplatten belichtet. Die Präparate wurden jedes zur Hälfte mit schwarzem Papier bedeckt, und im Anfang in kurzen Pausen, später täglich einmal beobachtet und etwaige Farbänderungen konstatiert. Die Versuche wurden an einem nach Norden gelegenen Fenster ausgeführt.

Es ergab sich bei der Exposition zunächst, daß die Ausfärbungen von vier Fulgiden in allen oder auch nur in einzelnen Fällen deutlich phototrope Eigenschaften zeigen. Nur die mit Bisdiphenylenfulgid hergestellten Ausfärbungen zeigten keinerlei Phototropie.

Die nachstehende Tabelle gibt über den Grad der Phototropieerscheinung Rechenschaft.

Nr.	Fulgid	Wolle	Baumwolle	Seide	Papier ungeleimt	Papier geleimt	Holzfaserpapier	Collodium	Pulver
1	α,δ-Diphenylfulgid	schwach phototrop	schwach phototrop	schwach phototrop	stärker phototrop	stärker phototrop	schwach phototrop	schwach phototrop	schwach phototrop
2	Triphenylfulgid	sehr stark phototrop	schwach phototrop	schwach phototrop	stark phototrop	sehr stark phototrop	stark phototrop	schwach phototrop	stark phototrop
3	p-Nitrodiphenylfulgid	nicht phototrop	schwach phototrop (n. $^1/_2$ Stde.)	nicht phototrop	schwach phototrop	schwach phototrop	schwach phototrop	schwach phototrop	schwach phototrop
4	Piperonyldiphenylfulgid	stark phototrop (n. 80 Sek.)	phototrop (n. 80 Sek.)	schwach phototrop (n. 2 Min.)	schwach phototrop (n. 80 Sek.)	stark phototrop (n. 80 Sek.)	stark phototrop (n. 80 Sek.)	phototrop (n. 80 Sek.)	schwach phototrop (n. 2 Min.)

Die Tabelle zeigt, daß der Grad der Phototropie bei den einzelnen Ausfärbungen ein sehr verschiedener ist. In den meisten Fällen sind die Ausfärbungen stärker phototrop als das Fulgidpulver. Die im allgemeinen deutlichste Phototropie zeigen die Papierfärbungen, die auch dann Phototropie zeigen, wenn es bei den Gespinstfärbungen nicht der Fall ist (p-Nitrotriphenylfulgid).

Die genaue Beurteilung der Größe der Phototropie wird uns außerordentlich erschwert, in den Fällen, wo unter dem Einfluß des Lichtes neben der durch die Phototropie hervorgerufenen Farbvertiefung auch die chemische, nicht umkehrbare, Lichtumlagerung zunächst einen dunkleren Körper, ein Allofulgid, entstehen läßt. Dies ist bei 2. der Fall. Bei diesem Fulgid ist demnach die sehr intensive Phototropie nur eine scheinbare, da die eintretende Farbvertiefung von dem sich sehr rasch im Licht bildenden dunkler gefärbten Allofulgid noch verstärkt wird.

Noch kompliziertere Verhältnisse lernen wir beim Piperonyldiphenylfulgid (4) kennen. Hier ist nach früheren Untersuchungen[1]) nicht das synthetische Fulgid, sondern das selbst schon dunkler gefärbte Allofulgid stark phototrop, sodaß wir also die Farbvertiefung hier zumeist dem durch Lichtumlagerung entstandenen isomeren Fulgid und dessen phototropen Eigenschaften zuschreiben müssen.

Fragen wir uns nun, was bei weiterer Belichtung aus der vorübergehenden Farbänderung wird. Wir haben auseinandergesetzt, daß sie bei unterbrochener Belichtung zum ursprünglichen Fulgid zurückgeht. Bei weiterer Belichtung ist zunächst noch immer eine dunklere Färbung zu konstatieren, als sie dem ursprünglichen Fulgid zukam. Ob sie in den Fällen, wo ein dunkler gefärbtes Allofulgid entsteht (2 und 4), diesem oder der Phototropie zuzuschreiben ist, läßt sich nicht entscheiden, weil sich die beiden Vorgänge vollständig verdecken. Die genaueren Beobachtungen werden wir noch bei der Besprechung der einzelnen Fulgide kennen lernen. — Nach einiger Zeit beginnt nun in allen Fällen eine zunehmende Farbaufhellung, die dem Entstehen von labilen oder stabilen Photoanhydriden entspricht.

Aus den Belichtungsversuchen können wir bei 1. und 3. leicht Schlüsse ziehen auf die Intensität der Phototropie und den Grad der Ausbleichung. In den beiden anderen Fällen ist eine genaue Beurteilung, wie ich oben auseinandergesetzt habe, erschwert.

Bei dem α, δ-Diphenylfulgid gibt uns die Tabelle darüber Aufschluß:

Die phototrope Erregung und die nicht umkehrbare Lichtreaktion[2]) dieses Fulgides lassen sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

---

[1]) Kalning, Inaug.-Diss., Leipzig 1908, S. 47.
[2]) Keding, Inaug.-Diss., Leipzig 1907, p. 10.

synthetisches α,δ-Diphenylfulgid

hellbrauner phototroper Körper

1. das farblose Photoanhydrid I (Fp. 223°),
2. das farblose Photoanhydrid II (Fp. 172—175°),
3. das farblose Photoanhydrid III (Fp. 255—256°).

Hier haben wir es also lediglich mit einer vorübergehenden und einer dauernden Farbänderung mit 2 Zwischenprodukten zu tun. Die dauernden Zustandsänderungen verursachen nur eine Farbaufhellung.

Nach	Wolle	Baumwolle	Seide	Ungeleimtes Papier	Geleimtes Papier	Holzfaserpapier	Collodium	Pulver
1 Tag	unverändert	unverändert	sehr stark gebleicht	gebleicht	dunkler	unverändert	wenig dunkler	wenig dunkler
2 Tagen	unverändert	etwas gebleicht	farblos	fast farblos	stark gebleicht	sehr stark gebleicht	stark gebleicht	unverändert
3 Tagen	unverändert	fast farblos	—	fast farblos	fast farblos	noch deutlich farbig	fast farblos	unverändert

Die Beobachtungen des ersten Tages geben die Resultate nach ca. 10stündiger Belichtung an. Die Worte „dunkler“ und „unverändert“ geben an, daß in dem einen Fall die Phototropie noch erkennbar ist, während im anderen bereits wieder der ursprüngliche Farbton des unbelichteten Fulgides zurückgekehrt ist. Wir müssen annehmen, daß in diesem Moment die Bleichung einsetzt oder doch das Gemisch aus noch phototropen, also dunkleren, Teilchen und bereits der dauernden Zustandsänderung verfallenen helleren den Farbton des unbelichteten Fulgides ergibt.

Für die Phototropie kommen wir aus obiger Tabelle zu folgenden Resultaten: Nach 10stündiger Belichtung ist die Phototropie nur noch erkennbar bei geleimtem Papier, weniger bei Kollodium und dem Fulgidpulver. Nach weiteren 10 Stunden ist nirgends mehr Phototropie zu bemerken. Die Intensität der Phototropie des α,δ-Diphenylfulgides ist also offenbar gering.

Wie die Verhältnisse beim Triphenylfulgid liegen, zeigt die nächste Tabelle.

Triphenylfulgid.

Nach	Wolle	Baumwolle	Seide	Ungeleimtes Papier	Heleimtes Papier	Holzfaserpapier	Collodium	Pulver
1 Tag	bedeutend dunkler	etwas gebleicht	stark gebleicht	bedeutend dunkler	dunkler	wenig dunkler	dunkler	bedeutend dunkler
2 Tagen	noch dunkler	stark gebleicht	fast farblos	noch dunkler	wenig dunkler	wenig dunkler	dunkler	bedeutend dunkler
3 Tagen	gebleicht	sehr stark gebleicht	farblos	stark gebleicht	sehr stark gebleicht	sehr stark gebleicht	farblos	wenig dunkler

Für die phototrope Erregung und die nicht umkehrbare Lichtreaktion dieses Körpers ist nach Kretzschmars[1]) Angaben folgendes Schema gültig:

synthetisches Triphenylfulgid, orangerot

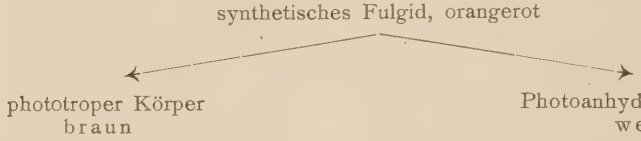
brauner phototroper Körper

I. labiles Photoanhydrid, blutrot,
II. labiles Photoanhydrid, farblos,
III. stabiles Photoanhydrid, farblos.

Hier haben wir also einen Fall, wo sich im Anfang der Belichtung der phototrope Körper und das Allofulgid verdecken. Wenn wir also von einem allmählichen Rückgang der Farbvertiefung sprechen, so müssen wir immer berücksichtigen, daß dieser Rückgang bei Fulgiden, deren erstes Lichtprodukt ein dunklerfarbiges Alloanhydrid ist, natürlich langsamer verläuft, als bei Fulgiden, die nur hellerfarbige chemische Lichtumwandlungsprodukte liefern. Infolgedessen hat es auch den Anschein, als ob, z. B. beim Triphenylfulgid, die Phototropie sich länger hielte, als z. B. beim Diphenylfulgid. Nach einem Tage ist die Farbvertiefung bei allen Papierfärbungen, bei Collodium, Pulver und bei Wolle noch recht deutlich erkennbar. Nach 2 Tagen ist bereits überall ein deutlicher Rückgang zu beobachten, nach 4 Tagen ist allein noch das pulverförmige Fulgid dunkler gefärbt. Erst nach 5 Tagen zeigte hier das Fulgid die ursprüngliche Farbe. Wolle und ungeleimtes Papier zeigen die intensivste Phototropie, die übrigen Papiersorten und Collodium eine geringere.

[1]) Inaug.-Diss., Leipzig 1907, S. 91.

Verfolgen wir die Vorgänge weiter bei dem p-Nitrotriphenylfulgid, so haben wir es nach dem Schema[1]):



nur mit je einer vorübergehenden und einer dauernden Farbänderung zu tun. Die Verhältnisse liegen also relativ einfach und wir können aus dem Grad der Farbvertiefung ohne weiteres auf den Grad der Phototropie schließen.

Nach	Wolle	Baumwolle	Seide	Ungeleimtes Papier	Geleimtes Papier	Holzfaserpapier	Collodium	Pulver
1 Tag	unverändert	unverändert	unverändert	wenig gebleicht	stärker gebleicht	stark gebleicht	stark gebleicht	etwas dunkler
3 Tagen	unverändert	unverändert	unverändert	stark gebleicht	sehr stark gebleicht	sehr stark gebleicht	farblos	noch etwas dunkler
8 Tagen	unverändert	unverändert	unverändert	fast farblos	fast farblos	sehr stark gebleicht	—	noch dunkler

Die Phototropie ist nach einem Tag außer beim Fulgidpulver überall zurückgegangen. In dem letzteren Fall ist sie von außerordentlicher Intensität und selbst nach 8tägiger Belichtung noch erkennbar.

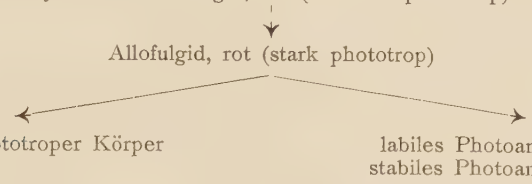
Setzen wir unsere Beobachtungen fort für das:

Piperonyldiphenylfulgid.

Nach	Wolle	Baumwolle	Seide	Ungeleimtes Papier	Geleimtes Papier	Holzfaserpapier	Collodium	Pulver
1 Tag	dunkler	dunkler	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert	dunkler
2 Tagen	dunkler	dunkler	sehr stark gebleicht	gebleicht	stark gebleicht	gebleicht	stark gebleicht	wenig dunkler
3 Tagen	sehr wenig gebleicht	wenig gebleicht	farblos	stark gebleicht	sehr stark gebleicht	stark gebleicht	fast farblos	stark gebleicht

[1]) Kalning, Inaug.-Diss., Leipzig 1908, S. 21f.

Den vorübergehenden und dauernden Farbänderungen beim Piperonyldiphenylfulgid kommt nach Kalning[1]) folgendes Schema zu:



Wir haben also hier wiederum den Fall, daß sowohl phototroper Körper als auch erstes chemisches Lichtprodukt eine tiefere Farbe besitzen. Zahlreiche Untersuchungen haben außerdem gezeigt, daß die Phototropieerscheinungen hier überhaupt nicht dem synthetischen Fulgid zu eigen sind, sondern dem dunkleren Allofulgid.[2])

Es wiederholt sich deshalb auch die schon beim Triphenylfulgid gemachte Beobachtung, daß die Phototropie scheinbar längere Zeit sichtbar bleibt. Da der phototrope Körper bisher noch nie isoliert werden konnte, läßt sich nicht entscheiden, welchen Anteil das phototrop erregte Fulgid und welchen Anteil das Allofulgid selbst an der Farbvertiefung hat.

Wir sehen hier sehr intensive Dunkelfärbung bei Wolle und Baumwolle, sowie wiederum beim Pulver; bei den genannten ist sie noch nach 2 Tagen zu beobachten. Nach einem weiteren Tag ist sie dagegen überall verschwunden.

Zusammenfassend können wir sagen, daß sich die Phototropie nirgends mit absoluter Genauigkeit verfolgen läßt, da sie teils (1. und 3.) durch die beginnende dauernde Farbaufhellung, teils (2. und 4.) durch das entstehende, dunklerfarbige Allofulgid verdeckt wird. Ähnlichen Schwierigkeiten begegnen wir auch beim Studium der Ausbleichfähigkeit, die wir nunmehr auf Grund der Tabellen bei den einzelnen Fulgiden verfolgen wollen.

Sehen wir uns die 4 Tabellen auch nach diesem Gesichtspunkt an, so kommen wir zu folgenden Ergebnissen:

Beim α,δ-Diphenylfulgid setzt die Bleichung bereits am 1. Tag ein, und zwar am stärksten bei Seide, die schon nach 2 Tagen farblos ist. Nach 2 Tagen bleichen alle Proben außer Wolle und dem Fulgidpulver, die selbst nach wochenlanger Belichtung ihren Farbton nicht ändern. Dagegen sind nach 8 Tagen außer den beiden genannten und dem Holzfaserpapier die übrigen Ausfärbungen fast farblos.

[1]) Vgl. S. 83, A. 1.
[2]) Härtel, Inaug.-Diss., Leipzig 1908.

Beim Triphenylfulgid kommt die Bleichung im allgemeinen erst später zum Ausdruck, und zwar, wie oben gezeigt, durch die deckende Wirkung des tieferfarbigen Allofulgides. Nur Baumwolle und Seide bleichen schon am 1. Tag, Seide stark. Auch nach 2 Tagen hat sich das Bild im allgemeinen nur wenig geändert, die Dunkelfärbung herrscht noch immer stark vor; Seide dagegen ist fast farblos, ähnlich Baumwolle. Nach 4 Tagen ist die Bleichung stark fortgeschritten. Sie ist jetzt überall, außer beim Fulgidpulver, das noch immer dunkler ist, deutlich erkennbar; Seide und Collodium sind bereits farblos.

Beim p-Nitrotriphenylfulgid sind die Resultate bei den einzelnen Proben sehr verschiedener Art. Während die Gespinstfasern noch nach 8 Tagen unverändert sind, bleichen die Papiersorten und Collodium bereits am 1. Tage. Das letztere ist bereits nach 2 Tagen farblos. Nach 8 Tagen sind auch die Papiersorten fast völlig verblichen; das Pulver dagegen ist nach dieser Zeit noch immer dunkler.

Verhältnismäßig langsam bleicht auch das Piperonyldiphenylfulgid. Der Grund hierfür ist wiederum das Allofulgid mit seinen hier sehr starken phototropen Eigenschaften. Nach einem Tag ist nirgends eine Farbaufhellung zu konstatieren. Nach 2 Tagen sind Wolle, Baumwolle und Pulver noch dunkler, die übrigen zum Teil sehr kräftig verblichen. Nach 3 Tagen ist die Bleichung allgemein, am geringsten bei Wolle und Baumwolle, am stärksten bei Seide und Collodium; erstere ist farblos. Auch das Fulgidpulver ist hier stark gebleicht.

Zuletzt wollen wir die dauernden Farbänderungen noch an dem nicht phototropen Bisdiphenylenfulgid studieren:

Nach	Wolle	Baumwolle	Seide	Ungeleimtes Papier	Geleimtes Papier	Holzfaser-Papier	Collodium	Pulver
1 Tag	unverändert	unverändert	unverändert	wenig gebleicht	gebleicht	stark gebleicht	wenig gebleicht	unverändert
2 Tagen	unverändert	unverändert	unverändert	sehr stark gebleicht	stark gebleicht	sehr stark gebleicht	gebleicht	stark gebleicht
3 Tagen	unverändert	unverändert	unverändert	fast farblos	fast farblos	fast farblos	sehr stark gebleicht	sehr stark gebleicht

Hier sind wiederum sehr bedeutende Unterschiede zu konstatieren zwischen Gespinstfaser- und Papierfärbungen. Während die letzteren bereits am ersten Tage, zum Teil sogar

stark, bleichen, sind die ersteren noch nach 4 Tagen unverändert; sie zeigten auch nach wochenlanger Belichtung eine nur sehr langsam fortschreitende Bleichung. Und dies ist um so auffallender, als das fein gepulverte Bisdiphenylenfulgid selbst bereits nach 2 Tagen bleicht und nach wenigen Tagen farblos ist.

Fassen wir die Resultate aller dieser Belichtungsversuche zusammen, so sehen wir, daß sowohl hinsichtlich der vorübergehenden als auch hinsichtlich der dauernden Farbänderungen weitgehende Verschiedenheiten bei den einzelnen Ausfärbungen bestehen.

Die Phototropie scheint im allgemeinen länger sichtbar zu sein bei den Gespinstfärbungen und beim Fulgid selbst. Ihre genaue Beobachtung ist in einzelnen Fällen durch die Entstehung eines dunkler gefärbten Alloanhydrides sehr erschwert. Die Phototropie geht parallel mit der Lichtechtheit. Diese ist am geringsten bei den Papierfärbungen und bei Collodium, am besten bei Wolle, Baumwolle und dem pulverförmigen Fulgid. In manchen Fällen zeigt auch Seide, die sonst in dieser Beziehung den Papieren nachsteht, eine größere Echtheit. Irgend welche bestimmten Regeln lassen sich indes darüber nicht aufstellen, da die beschriebenen Vorgänge nicht nur bei den verschiedenen Fulgiden, sondern auch unter diesen bei den einzelnen Ausfärbungen sehr differieren. Die relativ große Lichtechtheit der meisten Gespinstfärbungen steht übrigens im Widerspruch zu Schwalbes[1]) Annahme, daß durch die feine Verteilung auf großer Oberfläche sich die Unechtheit mancher Farbstoffe erklären läßt.

Es läßt sich indes sagen, daß sowohl Phototropie als auch Ausbleichfähigkeit bei der Fixierung der Fulgide auf die verschiedensten Fasern sehr merkliche Veränderungen, bald Beschleunigung, bald Verzögerung erleiden. Es ist deshalb anzunehmen, daß, obwohl die Fulgide im Großbetrieb noch nicht dargestellt worden sind, die geschilderten Erscheinungen doch imstande sind, auf dem Gebiete der Färbetheorieen manches aufzuhellen. Daß physikalische Eigenschaften uns ein Mittel an die Hand geben können, um Veränderungen, die der Farbstoff auf der Faser erleidet, verfolgen zu können, ist gewiß; und gerade die Phototropie, die doch wohl zu den physikalischen Eigenschaften gerechnet werden muß, wird uns über derartige Veränderungen noch manchen wertvollen Aufschluß geben können.

Daß aber, mindestens bei den Fulgiden, bei der Imprägnation der Faser mit dem Farbstoff, neben mechanischen auch

[1]) Schwalbe, Neuere Färbetheorien. S. 84.

chemische Prozesse vor sich gehen, zeigen außer der, von der des pulverförmigen Farbstoffs sehr verschiedenen, Lichtechtheit der Ausfärbungen, einige Ausfärbungen dimorpher Fulgide. Bei diesen Körpern geht am Licht, unter Umständen auch spontan, die labile (hellere) Phase in die stabile (dunklere) über. Die Farbe der Lösung ist unter allen Umständen die der stabilen Phase. Nach den oben mitgeteilten Verfahren wurden nun auf Wolle und Baumwolle Ausfärbungen hergestellt von den beiden folgenden dimorphen Fulgiden (die Farbangaben beziehen sich auf die Körper in fester Form):

1. o-Nitrotriphenylfulgid:
   labil: gelb; stabil: dunkelorange.
2. Tetraphenylfulgid:
   labil: orange; stabil: blutrot.

Es war nun von Interesse, zu ermitteln, welcher Phase die Ausfärbung entsprechen würde. Nach Witts Theorie der starren Lösung war die der stabilen Phase zu erwarten. Bildet der Farbstoff, wie es anderen Anschauungen entspricht, eine feste Verbindung mit der Faser, die sich durch ihre Unlöslichkeit im solvens vom ursprünglichen Farbstoff unterscheidet, so blieb die Frage offen; zu erwarten war gleichfalls die Farbe der stabilen Phase.

Tatsächlich trat das Gegenteil ein. Die beiden Ausführungen (4 % auf Wolle und Baumwolle) zeigten die Farbe der jeweiligen labilen Phase und behielten sie auch. Dieser Vorgang ist gar nicht anders zu deuten, als daß die Faser den Farbstoff insofern chemisch verändert hat, als die früher labile Phase nunmehr zur stabilen geworden ist und umgekehrt. Dies ist um so sicherer, als Färbungen sowohl aus Lösungen der ursprünglich labilen, wie aus solchen der ursprünglich stabilen Phase die gleiche Farbnuance zeigten. Besonders zu betonen ist noch, daß die in der Flotte zurückgebliebenen Farbstoffteilchen die Farbe der ursprünglich stabilen Phase zeigen, daß also die Verwandlung tatsächlich im Moment der Vereinigung mit der Faser vor sich geht.

Da meines Wissens Ausfärbungen mit dimorphen Farbstoffen, bei denen eine labile und eine stabile Phase vorliegt, noch nicht ausgeführt worden sind, so dürften die gewonnenen Beobachtungen den bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiet der chemischen Färbetheorie, deren eifrigster Verteidiger Knecht[1]) ist, ein neues unterstützendes Moment hinzufügen.

[1]) Berl. Ber. **21,** 1556—1558 (1888).

IV. Verwendung der Fulgide zur Herstellung von farbigen Photographieen nach dem Ausbleichverfahren.

Das Streben nach einer Photographie in Farben ist von jeher eines der vornehmsten Probleme der Photochemie gewesen, und es hat auch nie an Versuchen gefehlt, dieses Ziel auf den verschiedensten Wegen zu erreichen.

Doch stellten sich derartigen Versuchen außerordentlich große Schwierigkeiten entgegen. Der erste größere Erfolg war die Entdeckung des Dreifarbenverfahrens, das sich bekanntlich dadurch kennzeichnet, daß von einem beliebigen farbigen Objekt auf orthochromatischen Platten hinter 3 verschiedenen Filtern Aufnahmen gemacht und von den drei erhaltenen Negativen auf verschiedenfarbigen mit gehärteter Gelatine versehenen Pigmentschichten Abzüge hergestellt werden, die schließlich, nach einem besonderen Verfahren weiter behandelt und übereinandergeschichtet, ein annähernd naturgetreues Bild geben.

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß dieses Verfahren eigentlich eine Photographie der Komplementärfarben ist, denn nicht das wirklich farbige Bild entsteht auf den 3 Platten, sondern immer nur die dem jeweiligen Filter entsprechende Komplementärfarbe ist es, von der die Platte geschwärzt wird. Ganz ähnlich ist es bei den bekannten Lumière-Platten, die zudem den großen Nachteil besitzen, daß sie sich nur für Diapositive verwenden und nicht kopieren lassen. Immerhin bedeutet wohl die Entdeckung der Gebrüder Lumière einen großen Erfolg auf dem Gebiete der farbigen Photographie.

Eine ziemlich untergeordnete Rolle spielt das Lippmannsche Verfahren[1]), das sich auf die Entstehung von Interferenzfarben gründet und unter Verwendung stehender Lichtwellen nur bei der Reflexion einfallenden Lichtes farbige Bilder liefert.[2])

---

[1]) Alphonse Berget, La photographie des couleurs par la méthode interférentielle de Mr. Lippmann (Gauthier-Villars, 1902).

[2]) Goddé, Bull. Soc. franç. Phot. 1901, p. 351.

Eine wirkliche Photographie in Körperfarben erstrebt dagegen das sog. Ausbleichverfahren. Die ersten Andeutungen darüber verdanken wir Herschel; die Theorie des Ausbleichverfahrens entwickelte O. Wiener.[1]) Sie beruht auf der Tatsache, daß eine lichtempfindliche Schicht nur unter der Einwirkung derjenigen Strahlen ausbleicht, die sie selbst absorbiert, also der Komplementärstrahlen, während sie unter dem Einfluß von Lichtwellen, die sie reflektiert, unverändert bleibt.

Daraus ergibt sich, daß, wenn man eine aus den drei Grundfarben: rot, gelb und blau hergestellte Schicht lichtunechter Farben, die zusammen nach der Theorie schwarz ergeben, unter einem farbigen Diapositiv belichtet, bei Anwendung gleich lichtempfindlicher Farbstoffe ein naturgetreues Bild entstehen muß, das die Farben des Originals unter Vermeidung des Umweges über die Komplementärfarben in wirklichen Körperfarben wiedergibt. Der Vorgang ist dabei folgender:

An allen Stellen, wo z. B. rote Strahlen auf die Dreifarbenschicht fallen, wird der gelbe und der blaue Farbstoff zerstört, da diese beiden die roten Strahlen größtenteils absorbieren. Die rote Farbschicht wird dagegen unverändert bleiben, da sie die roten Strahlen selbst reflektiert. Mit den gelben und blauen Lichtstrahlen verhält es sich natürlich ebenso, und auch die Entstehung von Mischfarben, wie z. B. grün, geht natürlich auf dieselbe Weise vor sich. Grüne Strahlen werden allein den roten Farbstoff zerstören; der aus gelb und blau bestehende Rest der Schicht gibt die grünen Stellen des Objektes wieder.

Dieses Verfahren hat den schon genannten Vorzug größter Einfachheit. Allerdings nur in der Theorie; in der Praxis stieß man schon bei den ersten Versuchen auf sehr große Schwierigkeiten.

Die ersten Versuche stellte nach Wiener und Herschel Vallot[2]) an. Er stellte ein Gemisch von 3 bekannten Anilinfarbstoffen her: Anilinpurpur, Curcuma und Viktoriablau. Er löste sie in einem geeigneten Mittel, goß die Lösungen zusammen und tränkte mit dem Gemisch Papier. Diese Schicht war indessen relativ unempfindlich, und die notwendigen Expositionszeiten sehr groß; sie betrugen mehrere Stunden. Über die Qualität der Bilder ist uns Näheres nicht bekannt.

Da wesentlich empfindlichere Farbstoffe zunächst nicht bekannt waren, so war man zunächst bestrebt, durch Zusätze

[1]) Wiedemanns Annalen **55**, 225 (1895).
[2]) Moniteur de la photographie 1895, p. 318.

irgend welcher Art die Lichtempfindlichkeit zu erhöhen. Worel[1]) war der erste, der dabei bemerkenswerte Resultate erzielte. Von dem Gedanken ausgehend, daß der Vorgang der Ausbleichung im wesentlichen ein Oxydationsprozeß sei, verwendete er sauerstoffreiche ätherische Öle, in erster Linie Anisöl und Anethol, weil er der Ansicht war, daß diese Körper imstande seien, Ozon in größeren Mengen zu „absorbieren", das dann unter der Einwirkung des Lichtes sich spalten sollte. Von ihm selbst angestellte praktische Versuche[2]) mit künstlich mit Ozon angereichertem Anethol ergaben indes, daß seine Annahme irrig war. Immerhin erzielte er eine außerordentliche Erhöhung der Ausbleichfähigkeit der verwandten Anilinfarbstoffe.

Diese Beobachtungen machte sich ein anderer Forscher, Neuhauß, zunutze, dem wir eine große Anzahl sorgfältiger Untersuchungen auf dem Gebiete des Ausbleichverfahrens verdanken.[3]) Er verwendete als Katalysator namentlich auch Wasserstoffsuperoxyd, das er teils der Farbschicht von Anfang an zusetzte, teils in kurz vor der Exposition vorzunehmenden Bädern nachträglich zufügte.

Im Gegensatz zu Worel, der die besten Erfolge mit auf Papier gebrachten Farbstoffgemengen erzielte, arbeitete Neuhauß ausschließlich mit auf Milchglasplatten unter Zuhilfenahme eines Kautschukhäutchens aufgetragenen Gelatineschichten, in denen ein Gemisch der drei nötigen Farbstoffe enthalten war. Er untersuchte auch eine sehr große Anzahl der verschiedensten Farbstoffe, die er bald in Alkohol, bald in Wasser löste; er wählte basische und saure und Mischungen von beiden, fand aber keine, die erheblich empfindlicher waren, als die bereits bekannten. Nur im Cyanin bot sich ihm ein Körper, dessen Lichtempfindlichkeit außerordentlich groß war.

Da also auf dem Gebiete der zu verwendenden Farbstoffe, abgesehen von dem letztgenannten Fall, größere Verbesserungen einstweilen nicht zu erwarten waren, beschränkte man sich zunächst wieder darauf, neue und kräftigere Katalysatoren ausfindig zu machen, um die Farbstoffe zu sensiblisieren. So nahm Worel einige Gewürzöle zu Hilfe: Bergamott-, Zitronen-, Kümmel-, Fenchel-, Pfefferminz-, Nelkenöl u. a.; die Erfolge waren zum Teil recht befriedigend. Ellis[4]) benutzte organische

[1]) Eders Jahrbuch der Photochemie 1903, p. 86.
[2]) Eders Jahrbuch 1904, p. 43.
[3]) Eders Jahrbuch 1902, p. 20ff.; 1903, p. 47—55; 1904, p. 62—65; 1905, p. 51ff.; 1906, p. 11ff.
[4]) Photogr. Chronik 1901, Nr. 76.

Säuren, z. B. Weinsäure, Oxalsäure u. a. Neuhauß fand als recht wirksam das Chlorophyll, später (1906) namentlich Chloralhydrat und Formaldehyd, auch Persulfate und Ammoniak. Kümmel empfahl kolloidale Goldlösungen,[1]) kurz, man versuchte auf die verschiedenste Art und Weise die notwendige Expositionsdauer zu verringern. Jedoch erweist sich aus der großen Menge der angestellten Versuche doch immer wieder das Anethol als der wirksamste Sensibilisator.

Eine neue Schwierigkeit bestand darin, die Bilder fixierbar zu machen. Daß ohne eine zweckmäßige Nachbehandlung der Bleichungsvorgang auch im diffusen Tageslicht ungehemmt seinen Fortgang nehmen und also die Bilder praktisch wertlos machen würde, suchte schon Worel zu vermeiden, und er erreichte auf die einfachste Art eine gewisse Fixierung, indem er in einem lang andauernden Benzinbad den Katalysator wieder aus der Schicht herauslöste.[2])

Vor ihm hatte sich bereits Neuhauß bemüht, auf mehr positivem Wege eine Erhöhung der Lichtbeständigkeit der Farben nach erfolgter Exposition herbeizuführen; er berichtet von guten Erfolgen mit Bädern in einer wässrigen Kupfersulfatlösung.[3]) Später machte er in Anlehnung an die in der Färbeindustrie üblichen Beizverfahren Versuche mit Tannin, essigsaurem Natron u. a. in 10 %igen Lösungen. Trotz seiner Angaben über ausgezeichnete Erfolge hat sich auch bis heute keine Fixage von unbegrenzter Wirksamkeit ausfindig machen lassen. Auch sind die Neuhaußschen Versuche der Technik nicht zugänglich gemacht worden.

Dagegen wurde Jan Sczepanik schon im Mai 1902 ein Patent[4]) erteilt, dem jedoch ein Verfahren zugrunde liegt, das Ausbleichschichten nur als Ersatz für die im Dreifarbenverfahren üblichen Pigmentpapiere verwendet wissen will. Wirkliche Dreifarbenschichten für direkte Farbenphotographie ließ sich derselbe im Mai 1904 patentamtlich schützen mit der speziellen Angabe, daß er, um eine bessere Verträglichkeit der Farben herbeizuführen, die mittlere Schicht von den beiden anderen isolierte; er erreichte dies dadurch, daß er für die mittlere Schicht einen anderen Träger wählte. Dadurch wurde indes die Fixiermöglichkeit sehr verringert. Auch eine Methode, die Farben in schmalen Streifen nebeneinander auf-

[1]) Photogr. Rundschau, p. 328/330.
[2]) Eders Jahrbuch 1903, p. 68ff.
[3]) Ebenda 1902, p. 20 ff.
[4]) Henri Silbermann, Fortschritte auf dem Gebiete der Farbenphotographie, p. 391f.

zutragen oder in Geweben dasselbe Ziel zu erreichen durch Verschiedenfarbigkeit von Kette und Schuß, ließ sich Szczepanik patentamtlich schützen. In den Handel gelangten auch die nach diesem Verfahren hergestellten Materialien nicht.

Dagegen erschien im Jahre 1907 ein im Sinne des Ausbleichverfahrens hergestelltes Kopierpapier, unter dem Namen Utopapier im Handel, das von Smith & Merckens[1]) in Zürich fabriziert wurde. Die mit diesem Papier verbundenen Nachteile sollte das wenig später erscheinende Anetopapier derselben Erfinder nicht mehr haben; dieses Produkt war nach Worelschem Vorgang mit Anethol sensibilisiert und sollte durch Auswaschen des Katalysators in einem Benzol- oder Benzinbade nach erfolgter Exposition auch fixierbar sein. — Ich will hier gleich bemerken, daß ich mit diesem Papier Nachprüfungen angestellt habe, die zeigten, daß eine wirkliche Fixage auf diesem Wege nicht im geringsten erreicht wurde. Die Schicht bleichte ziemlich gleichmäßig weiter aus. Allerdings waren die Farben, namentlich die Grundfarben, ziemlich gut wiedergegeben; auch war die Belichtungsdauer keine allzulange, sie betrug im hellen Sonnenlicht hinter bunten Gläsern 20 Minuten bis $^1/_2$ Stunde. Eine Besonderheit des Fabrikationsverfahrens bestand darin, daß einer der drei Farbstoffe beim Auftragen der Schicht in die Leimunterlage zog, die bestimmt war, das Eindringen der Farbstoffe in die Papierschicht zu verhindern. Dadurch glaubten die Hersteller eine bessere Verträglichkeit der Farben erzielen zu können; es stellte sich jedoch heraus, daß der in die Leimlösung gedrungene Farbstoff dadurch nur einen großen Teil seiner Lichtempfindlichkeit eingebüßt hatte.

Den Vorzug der allgemeinen größeren Lichtempfindlichkeit als die bisher verwandten Schichten verdanken die Züricher Fabrikate namentlich dem Umstand, daß hier zum ersten Male ganz neue Farbstoffe herangezogen wurden, die speziell zu diesem Zweck dargestellt und bis dahin unbekannt waren. Dies betonen die Erfinder auch ausdrücklich, weil ihnen von Neuhauß u. a. der Vorwurf gemacht worden war, daß sie sich die früheren Verfahren einfach zunutze gemacht und die früheren Methoden kopiert hätten. Jedoch schien sich auch das Anetopapier in der Praxis nicht zu bewähren; es wurde nur kurze Zeit hergestellt.

Es ist ersichtlich, daß die meisten auf dem Gebiete des Ausbleichverfahrens angestellten Untersuchungen hauptsächlich

---

[1]) Eders Jahrbuch 1907, p. 113—118.

an zweierlei scheiterten: einmal an der zu geringen Empfindlichkeit der verwandten Farbstoffe und zweitens an der ungenügenden Wirksamkeit der bekannten Sensibilisatoren.

Nun kennen wir in den von Stobbe[1]) nach einer von ihm aufgefundenen Synthese zuerst dargestellten Fulgiden farbige Körper von großer Farbverschiedenheit und großer Lichtempfindlichkeit, zwei Eigenschaften, durch die sie zur Verwendung als Ausbleichfarben geradezu prädestiniert erscheinen. Daß sie außerdem die Eigenschaften wirklicher Farbstoffe, die Fähigkeit, sich gleichmäßig beliebigen Faserarten mitzuteilen, besitzen, habe ich im vorigen Kapitel erwiesen.

Unter der großen Anzahl der Fulgide gibt es viele gelbe bis dunkelorange Farbstoffe. Auch die in fester Form und Lösung bis Rubinrot erscheinenden Fulgide bilden nur dunkelorangefarbige Schichten.

Hier kommen in Frage eine größere Anzahl gelber und orangeroter Di- und Triarylfulgide als gelbe Komponente des Ausbleichgemisches, sowie die Tetraarylfulgide als rote Farbstoffe.

Davon schieden jedoch sehr bald eine Anzahl aus, teils wegen zu geringer Löslichkeit, teils wegen geringer Lichtempfindlichkeit, teils wegen zu rotstichigen Farbtones und zu starker phototroper Eigenschaften. Es zeigte sich nämlich allgemein, daß nur schwach oder überhaupt nicht phototrope Fulgide gute Ausbleichresultate ergaben.

Es verschiebt sich nämlich Beginn und Verlauf der Phototropie ganz parallel der durch die Sensibilisation beschlennigten Ausbleichung. Je lichtempfindlicher die Schicht ist, desto geringer ist auch der Grad der Farbvertiefung. Bei der fast momentan vor sich gehenden Ausbleichung unter den direkten Strahlen der Quarzquecksilberlampe konnte überhaupt weder Eintritt noch Ende der Phototropie beobachtet werden.

Ich verweise an dieser Stelle auf die bei den Belichtungsversuchen der Ausfärbungen in Kapitel III gemachten Beobachtungen.[2])

Nach einer großen Reihe von Vorversuchen fand ich schließlich einen für unsere Zwecke außerordentlich geeigneten gelben Farbstoff in der Triarylreihe; ebenso wurde ein sehr brauchbarer roter Ausbleichfarbstoff in der Tetraarylreihe ermittelt. Ich werde die beiden Fulgide, mit denen in Zukunft

[1]) Berl. Ber. **37,** 2232, 2240, 2656 (1904); **38,** 3673, 3682, 3893, 3897, 4075, 4081, 4087 (1905); **39,** 292, 761 (1906).

[2]) Kapitel III, S. 82—89.

sämtliche Versuche angestellt wurden, immer nur als „Rotes", bezw. „Gelbes Fulgid" bezeichnen.

Ein blaues Fulgid ist bis jetzt nicht bekannt; aber wir kennen ja in dem schon von Neuhauß verwendeten Cyanin einen blauen Farbstoff von großer Lichtunechtheit. Es galt nun, in der Reihe der photographischen Sensibilisatoren, zu denen ja auch das Cyanin gehört, noch einige andere zu untersuchen, um möglicherweise noch lichtempfindlichere zu finden. Solche fanden sich in den beiden in jüngster Zeit von den Höchster Farbwerken, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, in den Handel gebrachten Sensibilisatorfarbstoffen Äthylcyanin und Dicyanin.

Von diesen kostbaren Präparaten wurden Herrn Professor Dr. Stobbe von der genannten Firma kleine Proben zur Verfügung gestellt. Namentlich das Dicyanin zeigt eine das Cyanin weit übertreffende Lichtempfindlichkeit und zudem im Gegensatz zum Äthylcyanin eine rein blaue Farbe. Die Empfindlichkeit ist unter geeigneten Bedingungen um hunderte von Malen größer, als die der bisher von anderen Forschern verwandten blauen Farbstoffe, auch wesentlich größer als die des Aneto-Blau. Nach diesen günstigen Resultaten wurde zu allen weiteren Versuchen als blauer Ausbleichfarbstoff allein Dicyanin verwandt.

Es handelte sich also zunächst darum, ein geeignetes Substrat für die Farbschichten zu finden. Naturgemäß dachte ich zuerst an gewöhnliches geleimtes Papier, das, wie es vor Jahren schon Worel getan hatte, nicht eigentlich mit dem Farbstoff gefärbt, sondern nur einige Sekunden in eine Lösung des Farbstoffes eingetaucht wurde.

Als Lösungsmittel verwandte ich Aceton und erhielt ziemlich tief gefärbte Lösungen, die auf dem Papier rasch verdampften und es gleichmäßig anfärbten. Auch das Dicyanin ist, was einen weiteren Vorzug bildet, in Aceton löslich, wenn auch schwerer als die Fulgide; dieser Mangel wurde behoben, indem ich die nötige Substanzmenge zunächst mit wenigen Tropfen Alkohol schüttelte und dann erst das Aceton zusetzte. Die Konzentration betrug für die einzelnen Farbstoffe: Gelb 1:100, Rot 1:70, Blau 1:500.

Die nächsten Versuche befaßten sich damit, das Verhalten der einzelnen Farbstoffe bei der Belichtung unter den verschiedensten Bedingungen zu untersuchen. Die Belichtungen wurden, wie bis auf einige Ausnahmen alle späteren, mit einer gewöhnlichen Differentialbogenlampe, in einer Horizontalentfernung von 30 cm vom Lichtbogen, ausgeführt.

Ich arbeitete dabei mit unzerstreutem, weißem Licht, ohne Filter, und erzielte bei nach den obigen Angaben hergestellten farbigen Papieren Ausbleichzeiten von 15 bis 20 Minuten; Dicyanin bleichte etwas schneller. Danach war also die Lichtempfindlichkeit zunächst nicht höher als die des Anetopapieres.

Natürlich war es nun weiter nötig, das Verhalten der Farbstoffe unter den Spektralfarben zu studieren. Ein wirkliches, auf eine weiße Fläche projiziertes kontinuierliches Spektrum erwies sich für unsere Zwecke als zu lichtschwach. Selbst unter den günstigsten Bedingungen, wie sie ein in liebenswürdigster Weise von Herrn Dr. Dahms, Privatdozenten am hiesigen physikalischen Institut, zur Verfügung gestellter Steinheilscher Apparat darstellte, nahm das Ausbleichen eine so geraume Zeit in Anspruch, daß Versuche in großem Maßstab sich nach dieser Methode als undurchführbar erwiesen.

Auch die Zusammenstellung von künstlichen Lichtfiltern bereitete zunächst Schwierigkeiten. Neuhauß[1]) verwandte eine Anzahl den Spektralfarben: rot, orange, gelb, grün, hellblau, indigo, violett, entsprechende Gläser, die er auf eine Glasplatte nebeneinander aufkittete. — Von großer Wichtigkeit war es nun natürlich, möglichst spektralreine Gläser zu verwenden. Bei der optischen Untersuchung einer ganzen Anzahl zu diesem Zwecke beschaffter ergab sich jedoch, daß derartige Gläser, wenn sie auch für das Auge rein erscheinen, doch die verschiedensten Strahlen durchlassen, bezw. absorbieren. Am unreinsten waren die gelben und die blauen. Die meisten gelben Gläser ließen ziemlich alle Strahlen durch, die blauen zeigten im Rot gewöhnlich nur einzelne Absorptionsstreifen und eigneten sich demnach auch nicht für den gedachten Zweck.

Beim Suchen nach Ersatz bemühte ich mich dann, Gelatineemulsionen bekannter Anilinfarbstoffe herzustellen und sie nebeneinander in kleine Rähmchen zu gießen, die aus schmalen Glasstreifen bestanden und auf eine Glasplatte mit Kanadabalsam aufgeklebt waren. — Aber auch damit hatte ich keine besseren Erfolge, und zudem den Nachteil eingetauscht, daß die Gelatine bei der mit der Belichtung verbundenen Temperaturerhöhung aufweichte und Blasen bildete, sodaß schließlich die Farben ineinanderliefen.

Gleichfalls als sehr mangelhaft in ihrer spektralen Reinheit erwiesen sich die von der „Vereinigte Gelatoid-Filter A.-G.“

---

[1]) Eders Jahrbuch 1902, p. 20 ff.

in Hanau hergestellten gehärteten Lichtfilter. Auch bei der Zusammensetzung eines Spektrums durch Lösungen in planparallelen Glasküvetten nach Landolt[1]) stellten sich eine Menge Unannehmlichkeiten heraus; namentlich die Unhandlichkeit des Apparates, sowie das Auskristallisieren der gelösten Stoffe am Rande der Gefäße, und die damit einhergehende ständige Veränderung der Absorption waren von größtem Nachteil.

Ich beschränkte mich schließlich auf drei Glasfilter, ein rotes, ein grünes und ein blaues, die in großer spektraler Reinheit von Zeiss in Jena hergestellt werden. Das rote und das blaue Filter bestand aus ca. 5 mm starkem Glas, das grüne dagegen aus einer zwischen zwei Gläsern angebrachten, gehärteten und gegen Temperaturen, wie sie hier in Frage kommen, unempfindlichen Gelatineemulsion eines Farbstoffes aus den Höchster Werken. Jedes der drei Filter ließ nur einen schmalen Streifen des Spektrums durch und absorbierte alle anderen Strahlen. So war Rot nur durchlässig für $\lambda = 671{,}5$ bis $\lambda = 635{,}5$; Grün für $\lambda = 585{,}8$ bis $\lambda = 465{,}4$, und endlich Blau für $\lambda = 481$ bis $\lambda = 425{,}5$. So konnte ich ziemlich das ganze Gebiet des Spektrums selektiv auf die drei Ausbleichfarbstoffe einwirken lassen und hatte dabei die Gewißheit, daß die Veränderungen immer nur durch die Einwirkung eines ganz bestimmten Strahlenbezirks bedingt wurden.

Unter diesen sehr dichten Gläsern ging der Bleichungsprozeß nun allerdings noch ziemlich langsam vor sich. Ich belichtete zunächst gefärbte Papierstreifen und erhielt dabei unter Bogenlicht (die Zahlen beziehen sich auf das Ende der Bleichung unter den Komplementärgläsern der Farbstoffe) folgende Werte:

Rotes Fulgid:	20	Min.
Gelbes Fulgid:	30	„
Dicyanin:	18	„

Gerade unter den Komplementärfiltern sollte man eigentlich wegen der durch sie erfolgten Konzentration der wirksamen und Absorption der indifferenten oder negativ wirkenden Strahlen erheblich kürzere Zeiten erwarten. Der Widerspruch erklärt sich indes auf, wenn man bedenkt, daß durch die 5 mm starke Glasschicht die meisten ultravioletten Strahlen absorbiert werden. Daß diese Strahlen tatsächlich einen wesentlichen Anteil an dem Bleichungsprozeß nehmen, zeigten Versuche, bei denen eine mit Chininsulfatlösung gefüllte planparallele Küvette, die sämtliche ultravioletten Strahlen absorbiert, zwischen Lichtquelle und Filtergläser eingeschaltet wurde.

[1]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen, p. 387 ff.

Dadurch wurde der Bleichungsprozeß so stark verzögert, daß folgende Belichtungszeiten nötig wurden:

Rotes Fulgid	45 Min.
Gelbes Fulgid	75 „
Dicyanin	30 „

Die obige Annahme wurde weiter gestützt durch Belichtungsversuche bei der an ultravioletten Strahlen außerordentlich reichen Hereus'schen Quarzquecksilberlampe. Solange hier gleichfalls unter den Filtern gearbeitet wurde, überstiegen infolge der Absorption der Gläser einer- und der im Verhältnis zur Bogenlampe geringeren Lichtintensität andererseits die notwendigen Belichtungszeiten sogar etwas die ersten. Sobald jedoch die Papierstreifen unverdeckt den Strahlen der Quarzlampe ausgesetzt wurden, trat eine sehr beschleunigte Bleichung ein. Das rote Fulgid z. B. war schon nach 7 Minuten vollkommen weiß.

Eine wesentliche Verbesserung war zu erwarten, wenn es gelang, das sehr nachteilige, die Belichtung verzögernde Eindringen der Farbstoffe in die Unterlage zu vermeiden. Eine Aufnahme der Farbstoffe in Gelatine nach Neuhauß' Verfahren war nicht möglich wegen der Unlöslichkeit der Fulgide in irgend einem Lösungsmittel der Gelatine. Dagegen fand sich in dem im Handel erhältlichen Acetonkollodium, einer farblosen, zähflüssigen Substanz, ein ausgezeichneter Träger für die Farbschichten. Die Fulgide lösen sich leicht darin auf und geben klare, homogene Lösungen, die in wenigen Minuten erstarren und gleichmäßig glatte Farbschichten hinterlassen.

Ich verfuhr dabei folgendermaßen: Wegen der Schwierigkeit der genauen Wägbarkeit des Acetonkollodiums infolge seiner Schwerflüssigkeit wog ich immer zuerst ein bestimmtes Quantum der Acetonlösung ab und füllte dann bis zum richtigen Verhältnis mit Acetonkollodium auf. Und zwar nahm ich auf:

1	Gewichtsteil	rote	Fulgidlösung	in	Aceton,	1	Teil	Acetonkoll.,
1	„	gelbe	„	„	„	2	„	„
1	„	Dicyaninlösung		„	„	1	„	„

Als Substrat wählte ich für die nächsten Versuche längliche Platten aus Milchglas, auf deren gerauhte Seite die Acetonkollodiumemulsion aufgetragen wurde und bei schräg gestellter Platte langsam ablaufen konnte. Ein Eindringen des Farbstoffes in das Substrat war so natürlich ausgeschlossen. Dadurch erhielt ich auch schon wesentlich kürzere Belichtungszeiten. Das Ende der Bleichung war jetzt erreicht bei:

Rotes Fulgid	nach 10	Minuten
Gelbes Fulgid	„ 8	„
Dicyanin	„ 7	„

Es ist anzunehmen, daß diese wesentlich niedrigeren Zahlen zum Teil auch der sensibilisierenden Wirkung des Kollodiums zuzuschreiben sind. Daß keine verunreinigenden und etwa als Oxydationsmittel chemisch wirkenden Stoffe darin waren, wurde nachgewiesen. Namentlich ergab die sehr empfindliche Probe mit Diphenylamin, daß keine Spur von Salpetersäure vorhanden war.

Die Verwendung von Glasplatten hatte natürlich mancherlei Nachteile im Gefolge; namentlich war die Farbschicht wegen der geringen Kohäsion am Substrat sehr verletzlich; sodann ließ sich der Bleichungsvorgang in seinen einzelnen Phasen nur schwer verfolgen, weil die Starrheit des Glases ein öfteres Zurückbiegen der Streifen unmöglich machte. — Ich goß deshalb die Farbenemulsion auf das früher schon verwandte Papier und erhielt durch vertikales Aufhängen nach dem Guß einmal sehr gleichmäßige und besser haftende Schichten; zugleich erreichte ich, daß die Farbstoffe infolge der Ausfüllung der obersten Papierschicht mit dem schnell erstarrenden Kollodium fast überhaupt nicht in die Papierfaser eindrangen. — Daß dies allerdings, wie gesagt, in der obersten Schicht doch der Fall war, zeigen die um ca. 5% erhöhten notwendigen Expositionszeiten bis zur Bleichung.

Rotes Fulgid	12	Minuten
Gelbes Fulgid	10	„
Dicyanin	8	„

Bei allen bis jetzt besprochenen Versuchen hatte ich die Farbstoffe allein, d. h. ohne irgendwelche sensibilisierenden Zusätze, verwandt. Nunmehr nahm ich zunächst das von Worel zuerst und mit großem Erfolge angewandte Anethol zu Hilfe. Ich stellte eine 1%ige Lösung dieses Körpers in Chloroform her und badete darin die Farbschicht wenige Sekunden. Dabei empfahl es sich sehr, in dem Sensibilisator gleichfalls ein paar Fulgidkristalle aufzulösen, um die während des Sensibilisierbades aus der Schicht in Lösung gehende Menge durch eine schwache Auffärbung auszugleichen. Bei Dicyanin war diese Vorsichtsmaßregel unnötig.

Die Resultate waren außerordentlich günstig. In der folgenden Tabelle will ich eine Übersicht geben über die unter Anwendung von Anethol unter Berücksichtigung der verschiedenen Substrate nötigen Expositionszeiten bis zur Ausbleichung:

I. Geleimtes Papier, mit Acetonlösung getränkt:

Rotes Fulgid	15	Minuten
Gelbes Fulgid	20	„
Dicyanin	15	„

II. Acetonkollodium-Emulsion auf Milchglas:

Rotes Fulgid	5,5	Minuten
Gelbes Fulgid	7	„
Dicyanin	5	„

III. Acetonkollodium-Emulsion auf geleimtem Papier:

Rotes Fulgid	4,5	Minuten
Gelbes Fulgid	6	„
Dicyanin	4,5	„

Die außerordentlich niedrigen Zahlen dieser Tabelle im Verhältnis zu den ohne Anethol nötigen Zeiten lassen vermuten, daß durch das Eindringen des Sensibilisators in alle Schichten des Papiers bei der mit der Belichtung verbundenen Temperaturerhöhung eine ausgezeichnete sensibilisatorische Wirkung erreicht wird. Es wurde deshalb bei den folgenden Versuchen lediglich mit Acetonkollodium-Farbschichten auf geleimtem Papier operiert.

Da es nicht möglich war, zur Erzielung noch geringerer Zeiten die Natur der Farbstoffe zu ändern, befaßte ich mich in Zukunft damit, nach weiteren Katalysatoren Ausschau zu halten. Schon Worel gibt außer Anisöl und Anethol noch eine Anzahl ätherischer Gewürzöle an, die ich sämtlich auch bei meinen Farbstoffen prüfte. Die Erfolge waren z. T. recht gute, doch wurde die Wirkung des Anethols von wenigen erreicht, von keinem übertroffen. Als recht wirksam erwiesen sich auch einige dem Anethol analoge aromatische Äther, wie Phenetol, Anisol, Kreosol, Eugenoläthyläther u. a. Auch Chinone und Chloralhydrat waren von sehr förderndem Einfluß; dagegen blieb der von Neuhauß sehr empfohlene Formaldehyd ohne jede Wirkung; das Gleiche gilt von Wasserstoffsuperoxyd. Einige früher mit Erfolg angewandte Sensibilisatoren wie unterchlorige Säure und Monochlorchinon zerstörten durch chemische Wirkungen die Farbstoffe schon im Dunkeln.

Lösungen in organischen, leichtflüchtigen Solventien waren allgemein besser als solche in Wasser.

Ein Körper fand sich, der als Sensibilisator das Anethol noch übertraf, nämlich Nitrobenzol, dessen oxydierende Wirkung ja bekannt ist. Bei Verwendung einer 2 %igen Lösung dieses Körpers in Chloroform erreichte ich im Licht der Bogenlampe, allerdings ohne Lichtfilter, folgende Zeiten als Expositionsdauer:

Rotes Fulgid	2	Min.
Gelbes Fulgid	$2^1/_2$	„
Dicyanin	2	„

Gleichfalls ohne Lichtfilter unter denselben Bedingungen angestellte Versuche mit Anethol ergaben eine Differenz zuungunsten des Anethols um 0,5—1 Minute. Dabei ist die intensive Wirkung des Nitrobenzols kaum zurückzuführen auf die Nitrogruppe, wie die negativen Resultate mit den verschiedenen Nitrophenolen ergeben haben.

Noch günstigere Zeiten als die letzten konnten bisher nicht erzielt werden. Terpentinöl, mit dem bei älteren Untersuchungen große Verbesserungen erreicht worden waren, bleichte die Farbstoffe schon im Dunkeln.

Zu erwähnen ist noch, daß auch die Acetonkollodium-Emulsionen in Lösung nach einiger Zeit im Dunkeln ausbleichen. Um dies nachzuweisen, wurden eine Anzahl planparalleler Küvetten mit derartigen Lösungen gefüllt und in achttägigen Pausen am Spektroskop geprüft. Es zeigte sich eine langsam aber stetig fortschreitende Bleichung, Die (bereits erstarrten) Farbschichten hielten sich dagegen länger als ein Jahr.

Im Laufe der weiteren Untersuchungen wurden nicht nur die meisten schon vorgeschlagenen Katalysatoren, sowohl positive, als negative, auf unseren Farbschichten geprüft, sondern auch eine große Anzahl neuer herangezogen, die teils den früheren analog konstituierte Körper darstellen, teils in der Industrie oder sonst als Beschleuniger bzw. Verlangsamer chemischer Prozesse bekannt sind. Die Erfolge waren außerordentlich verschieden für die einzelnen Farbstoffe; es konnten zwar eine Anzahl Stoffe gefunden werden, die die drei Ausbleichfarbstoffe gleichmäßig im positiven Sinn beeinflußten, aber kein einziger, der das gleiche im negativen Sinn tat. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über sämtliche Katalysatoren (o bedeutet: ohne Einfluß).

Wirksamkeit der Sensibilisatoren.[1])

Nr.	Name des Sensibilisators	Rotes Fulgid	Gelbes Fulgid	Dicyanin
1	Vanillin	o	o	o
2	Methylvanillin	o	o	o
3	Trimethylgallol	o	o	o

[1]) + = Bleichung fördernd; — = Bleichung hemmend.

Nr.	Name des Sensibilisators	Rotes Fulgid	Gelbes Fulgid	Dicyanin
4	Monochlorchinon[1])	o	+	o
5	Trichlorchinon	o	+	o
6	Chloranil	+	o	o
7	Kreosol	+	+	+
8	Eugenol	o	+	o
9	Eugenoläthyläther	+	+	+
10	Veratrol	o	o	o
11	Dimethylresorcin	o	o	+
12	Guajakol	o	o	o
13	Phenetol	+	+	+
14	Anethol	+	+	+
15	Chinon	+	+	+
16	Anisol	+	+	+
17	Chloralhydrat	+	+	+
18	Nitrobenzol	+!	+!	+!
19	Ferricyankalium	o	o	o
20	Formaldehyd	o	o	o
21	Unterchlorige Säure[2])	o	o	(+)
22	Fenchelöl	+	+	+
23	Bergamottöl	+	+	+
24	Pfefferminzöl	+	+	+
25	Zitronenöl	+	+	+
26	Rosmarinöl	+	+	+
27	Lavendelöl	+	+	+
28	Thymianöl	+	+	+
29	Uranylnitrat	o	o	+[3])
30	Natriumchromat	o	+	o
31	Kupfersulfat	o	o	—
32	Kupferacetat	o	o	o
33	Nickelsulfat	o	o	o
34	Tannin	o	o	o
35	Phosphorwolframsäure	—	+	o
36	Phosphormolybdänsäure[4])	o	—	unbr.
37	Kieselfluorwasserstoffsäure	—	—	+
38	Borax	o	+	+
39	Zinnchlorür	—	o	+

[1]) Gibt den Schichten einen graugrünlichen Ton, als Sensibilisator unbrauchbar.

[2]) Wie bei [1]).

[3]) Färbt blaue Schichten leicht grünlich.

[4]) Stört die Farbtöne durch Grünstichfärbung.

Nr.	Name des Sensibilisators	Rotes Fulgid	Gelbes Fulgid	Di-cyanin
40	Jodkali[1])	unbr.	unbr.	unbr.
41	Thallo-Alaun	o	+	o
42	Thalli-Ammon.-Chlorid	—	o	+
43	Seignettesalz	—	o	+
44	Arabinose	o	—	o
45	Fructose	—	o	o
46	Lävulinsäure	+	+	+
47	Dextrin	—	+	o
48	Formamid	+	+	o
49	Na-Formiat	o	+	—
50	Ba-Formiat	+	—	—
51	Harnstoff	o	+	—
52	Glyoxyl-Ba-bisulfit	o	—	—
53	Schwefelkohlenstoff	o	o	o
54	Bernsteinsäureanhydrid	o	o	o
55	Aluminiumhydrat	o	o	o
56	Traubenzucker	o	o	o
57	K-Kieselfluorat	o	+	+
58	Ammon.-Kieselfluorat	+	o	o
59	Na-Kieselfluorat	o	+	+
60	Acetonbisulfit	—	+	o
61	Benzaldehydbisulfit	+	+	—
62	Cuminolbisulfit	+!	+	+
63	Methyläthylketonbisulfit	+	—	+
64	Önantholbisulfit	+	—	o
65	Coffeïn	—	+	o
66	Salicin	—	+	o
67	Asparagin	o	+	o

Die Körper wurden, soweit es möglich war, in Chloroform, die übrigen in Wasser gelöst. Das Sensibilisieren mit wässrigen Lösungen hatte den großen Nachteil, daß die Schicht nach dem Eintrocknen leicht blasig wurde und aufsprang.

Das schon von Neuhauß mit Erfolg als Fixator angewandte Kupfersulfat wirkt hemmend nur auf den blauen Farbstoff. Mit der Farbe scheint diese Wirkung indes nicht zusammenzuhängen, da ähnliche Salze, wie Cu-Acetat und Ni-Acetat, ohne Einfluß bleiben. Auch Tannin erwies sich bei unseren Untersuchungen als ungeeignet. Andere Stoffe, die

[1]) Färbt die Papier-Unterlage braun, für Papierschichten unverwendbar.

als negative Katalysatoren gedacht waren, wie z. B. Phosphorwolframsäure, verändern die Farbschicht chemisch schon im Dunkeln und zerstören sie nach einiger Zeit vollständig. Von wechselndem Einfluß sind verschiedene Zuckerarten, wie Arabinose und Fruktose. Durchweg günstige Erfolge wurden erzielt mit ameisensauren Salzen und der Ba-Bisulfitverbindung des Glyoxals. Die Vermutung, daß dem Bisulfitrest die negative katalysatorische Wirkung zuzuschreiben sei, bestätigte sich nicht, denn eine Anzahl zur weiteren Prüfung dargestellter anderer Bisulfitverbindungen wirkten zum Teil gerade in entgegengesetztem Sinne (s. Tabelle Nr. 60—64).

Zum Schluß wurden noch eine Anzahl Versuche vorgenommen, die neben katalytischer Beeinflussung eine Fixiermöglichkeit noch auf einem anderen Wege erreichen sollten, nämlich durch Bildung eines mechanischen, luftabschließenden Überzuges auf der Farbschicht. Als derartige Körper kamen eine Anzahl lack- und wachsähnlicher Stoffe in Frage, sowie verschiedene Leimsorten und Harze. Soweit angängig, wurden von den in der untenstehenden Tabelle aufgezählten Stoffen gesättigte Benzinlösungen hergestellt. Asparagin und Gummi arabicum wurden in Wasser, Hausenblase, mit Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zum Klären, in Alkohol gelöst. Von den Farben ging selbst bei längeren Bädern fast nichts in Lösung.

Von den erzielten Resultaten gibt die folgende Tabelle Rechenschaft:

Nr.	Katalysator	Rotes Fulgid	Gelbes Fulgid	Dicyanin
1	Negativlack	+!!	+!!	—!
2	Zaponlack	o	+	—
3	Etikettenlack	+	+	—!!
4	Kolophonium	o	—!	o
5	Asphalt	—	+	—
6	Guajak	o	+	—
7	Gelatine	—	+	o
8	Hausenblase	+	—!	Farbstoff zersetzt
9	Dammaraharz	—!	—!	—!
10	Gummi arabicum	—	—	—
11	Leim	+	—	—
12	Fischleim	o	+	—

Unter diesen 12 Stoffen befinden sich, wie man sieht, namentlich 3, deren Wirkung eine allemeine negativ kataly-

satorische ist. Die erreichte Fixierung war so erheblich, daß sich die Farben sogar im direkten Sonnenlicht längere Zeit hielten. Das Verfahren hat außerdem den Vorteil, daß die Farbschicht einen schützenden Überzug erhält, der sie sehr widerstandsfähig gegen mechanische Einflüsse macht.

Eine noch weiter gehende Verbesserung der Fixiermöglichkeit wurde schließlich erreicht, indem von den drei in Betracht kommenden Fixatoren: Kolophonium (namentlich für Gelb), Dammaraharz und Gummi arabicum je 2 kombiniert wurden. Und zwar wandte ich je ein Benzin- und ein wässriges Bad an, das zweite, nachdem das erste gut eingetrocknet war.

Folgende Zusammenstellungen wurden vorgenommen:

1. Colophonium + Gummi arabicum,
2. Dammaraharz + Gummi arabicum.

Nach diesen beiden Verfahren hielten sich die Farbschichten im diffusen Lichte tagelang, bei längerer Insolation war jedoch der Eintritt der Bleichung nicht zu verhindern.

Die Herstellung von Dreifarbenschichten zur Erzielung wirklicher Bilder verursachte noch sehr große Schwierigkeiten; weniger theoretischer, als vielmehr rein praktischer Natur. Denn die 3 Farbstoffe vertrugen sich zwar in Lösung ausgezeichnet, bleichten bei Anwendung geeigneter Katalysatoren auch gleichmäßig aus; trotzdem entsprechen die bei selektiver Belichtung von Dreifarbenschichten erhaltenen Farbtöne nicht ganz denen des Originals. — Vor allem wirkte es außerordentlich störend, daß oft peinlichst gleichgemengte Schichten ganz verschiedene Resultate ergaben. Zur Ermittelung des richtigen Verhältnisses wurden eine große Anzahl der verschiedensten Gemenge hergestellt. Dabei fand sich im allgemeinen, daß es notwendig ist, daß Blau am wenigsten vorherrscht, während Gelb den größten Teil des Gemenges bilden muß. Auf diese Weise entsteht nach dem Eintrocknen eine grauviolette Schicht. Bei der ersten Exposition wurden nur selten naturgetreue Töne erzielt. Erst je nach dem sich zeigenden Mangel vorgenommene Überfärbungen mit einer der drei Farbkomponenten und wiederholte kürzere oder längere Expositionen führten zu guten Resultaten, zuweilen jedoch mußte auch eine derartige Überfärbung noch verschiedentlich wiederholt werden.

Durch kurzes Umschütteln in einem Benzinbad wurde der positive Katalysator ausgewaschen und unmittelbar darauf, solange die Schicht noch feucht war, der negative Katalysator

nach einem der oben genannten Verfahren auf die Schicht gebracht.

Eine praktisch unbegrenzte Fixage von Ausbleichbildern ist zur Zeit noch unmöglich, und es werden überhaupt noch sehr umfangreiche Untersuchungen nötig sein, um das Ausbleichverfahren der Allgemeinheit zugänglich zu machen. Immerhin ist durch diese Untersuchungen ein großer Schritt vorwärts getan in der natürlichen Körperfarbenphotographie auf Grund des Ausbleichverfahrens. Denn infolge ihrer außerordentlich großen Lichtempfindlichkeit neben der Möglichkeit, sie in wirksamster Weise sowohl positv als auch negativ sensibilisieren zu können, werden die Fulgide auch in Zukunft als Ausbleichfarbstoffe eine große Rolle spielen.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Lohse, evang.-lutherischer Konfession, wurde am 1. Juni 1884 als Sohn des Kaufmanns Oskar Lohse zu Gera (Reuß j. L.) geboren. Ostern 1902 bestand ich daselbst am Fürstlichen Gymnasium die Reifeprüfung und studierte hierauf in Marburg, München und Leipzig Chemie, Physik und Geologie.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Zincke, Richarz, Kayser und Kohl in Marburg; der Herren v. Baeyer, Piloty, Hoffmann, sowie das Privatlaboratorium der Herren Dr. Bender und Dr. Hobein in München; ferner die Vorlesungen und Praktika der Herren Hantzsch, Stobbe, Wiener, Credner und Schall in Leipzig.